

DHS

II J

159

II J 159

BHS II 9 159



Die
Silbertitrirung
mit Schwefelcyanammonium

und

deren Anwendung zur Bestimmung
des Kupfers, Quecksilbers und der Halogene

von

Dr. J. Volhard,

Professor der Chemie an der Universität München.

(Besonderer Abdruck aus J. Liebig's Annalen der Chemie.)

Leipzig.

C. F. Winter'sche Verlagshandlung

1878.



Die

Silberfärbung

mit Schwefelwasserstoff

und

deren Anwendung zur Bestimmung

des Kupfers, Quecksilbers und der Halogene

von

Dr. J. Volhard.

Professor der Chemie an der Universität zu München

Lehrbuch der Silberfärbung von J. Volhard, 1. Aufl. 1894

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Vor drei Jahren habe ich in einer vorläufigen Notiz *) ein neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Silbers beschrieben, welches sich auf das Verhalten der Schwefelcyanalkalisalze gegen Silberlösung gründet. Ich mußte damals Anstand nehmen, das neue Verfahren zu allgemeiner Anwendung zu empfehlen, da ich noch keine Erfahrungen über die Haltbarkeit der als Titerflüssigkeit benutzten verdünnten Rhodansalzlösung gemacht, auch den etwaigen Einfluß anderer Metalle auf diese Silberbestimmung noch nicht genügend untersucht hatte. Mittlerweile habe ich das Verfahren vielfach angewendet und aufs Sorgfältigste geprüft. Es hat sich herausgestellt, daß die verdünnten Rhodansalzlösungen bei Aufbewahrung in verschlossenen Gefäßen ihren Titer jahrelang unverändert beibehalten und daß von den das Silber häufiger oder seltener begleitenden Metallen nur Quecksilber und Palladium die Anwendung der neuen Methode ver-

*) Sitzungsberichte der math.-phys. Klasse der k. Acad. der Wiss. zu München 1874, 1; Journal für praktische Chemie [2] **9**, 217.

hindern. Auch von anderer Seite *) ist mein Verfahren geprüft und durchaus bewährt gefunden worden. Während es an Genauigkeit und Zuverlässigkeit keiner anderen Methode der Silberbestimmung nachsteht, ist es zugleich so einfach und rasch auszuführen, daß es für die Technik in hohem Grade geeignet erscheint. Seine Ausführung erfordert in der That so wenig Geschicklichkeit, daß es nicht nur von den in solchen Arbeiten geübten Münzscheidern und Hüttenmännern, sondern auch von jedem intelligenten Silberarbeiter zur Werthbestimmung der Silberlegirungen benutzt werden kann.

Schon in der erwähnten Notiz habe ich angegeben, daß sich mit dem neuen Verfahren die durch Silber aus saurer Lösung fällbaren Körper, wie Chlor, Brom, Jod durch Resttitrirung rasch und sicher bestimmen lassen. Ueber seine Anwendung in dieser Beziehung sind seither von anderer Seite verschiedene Mittheilungen erfolgt **), ohne daß jedoch die Bedingungen für Erzielung verlässiger Resultate genügend erörtert worden wären.

Umgekehrt, durch Resttitrirung der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit Silberlösung können mittelbar auch die als Schwefelcyanverbindungen fällbaren Körper bestimmt werden. Man wird nachstehend eine derartige Methode zur maßanalytischen Bestimmung des Kupfers beschrieben finden, welche vor allen bis jetzt zu diesem Zweck gebrauchten Methoden nicht unerhebliche Vorzüge besitzt.

Endlich haben die Versuche, welche ich zur Prüfung des Einflusses anderer Metalle auf mein Verfahren der Silber-

*) Lindemann, Zeitschrift für analytische Chemie **16**, 352.

) F. A. Falck, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8, 12; G. Brügelmann, Zeitschrift für analytische Chemie **16**, 1; E. Drechsel, Journal für praktische Chemie [2] **15**, 191.

bestimmung anstellte, nebenbei zu einer neuen Methode der maßanalytischen Bestimmung des Quecksilbers geführt, welche zwar nur annähernde Resultate liefert, bei der Umständlichkeit der gewichtsanalytischen Bestimmung des Quecksilbers aber dessenungeachtet in manchen Fällen mit Vortheil benutzt werden dürfte.

Es scheint mir nach alledem zweckmäfsig, mein Verfahren zur Bestimmung des Silbers und seine mannigfaltigen Anwendungen nunmehr ausführlich zu beschreiben. Ich werde im Nachfolgenden zuerst die Silberbestimmung, danach den Einfluß anderer Metalle auf diese, sodann die Bestimmung der Halogene und des Cyans und schliefslich die Bestimmung des Kupfers und Quecksilbers besprechen.

Silberbestimmung.

In einer salpetersauren Lösung von Silber, welche mit einem löslichen Eisenoxydsalz versetzt ist, entsteht bei allmählichem Zusatz einer verdünnten Lösung von Schwefelcyankalium oder -ammonium erst dann eine bleibende Röthung, wenn alles Silber als Schwefelcyansilber gefällt ist. Weifs man, wieviel von der Rhodansalzlösung zur Ausfällung einer bestimmten Menge von Silber nöthig ist, so kann man mittelst derselben den Silbergehalt jeder sauren Silberlösung maßanalytisch bestimmen. Das Eisenoxydsalz dient als Indicator für die vollständige Ausfällung des Silbers.

Man braucht also zu dieser Silberbestimmung eine verdünnte Lösung von Rhodanalkalisalz, deren Wirkungswerth bekannt ist, und eine Lösung von Eisenoxydsalz.

Zur Darstellung der Titrirflüssigkeit verwende ich Rhodanammonium; von anderer Seite *) wird Rhodankalium vor-

*) Lindemann, a. a. O. S. 352.

gezogen. Beide sind in verdünnter Lösung gleich haltbar, es ist daher gleichgültig, welches der beiden Salze man anwendet, Reinheit vorausgesetzt. Ein minimaler Chlorgehalt des Rhodansalzes ist bei der Silberbestimmung nicht hinderlich, ein irgend erheblicher Chlorgehalt jedoch sehr störend. Da das Ammoniaksalz aus Materialien dargestellt wird, welche ganz oder nahezu chlorfrei zu sein pflegen, so enthält es in der Regel keine Chlorverbindungen oder doch nur minimale Mengen, von welchen es durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht vollständig befreit werden kann. Das käufliche Rhodankalium enthält immer mehr Chlor als das Ammoniaksalz, ich bin deshalb bei der Anwendung des Rhodanammoniums stehen geblieben.

Handelt es sich ausschließlich um die Bestimmung von Silber, so giebt man der Rhodanlösung zweckmässig eine solche Stärke, dass 1 CC. derselben eine Gewichtseinheit, ein Centigramm Silber anzeigt. Rhodanammonium nimmt mit Begierde Feuchtigkeit aus der Luft auf und beim Erhitzen wird es zu leicht zersetzt, als dass man es in der Wärme trocknen könnte; man kann daher den Titer der Lösung nicht durch Abwägung einer bestimmten Menge, sondern muss ihn empirisch feststellen. Da es nicht mehr Arbeit macht 10 Liter Lösung auf einen bestimmten Titer zu bringen als 1 Liter, so bereitet man gleich eine grössere Menge der Lösung. Man löst das auf der Handwage abgewogene Rhodanammonium in Wasser auf und verdünnt in einer Flasche, auf welcher durch Striche die Liter angegeben sind, so weit dass auf 1 Liter 7,5 Grm., oder wenn das Salz sehr feucht aussah, 8 Grm. Salz kommen (zur Ausfällung von 1 Grm. Silber braucht man 0,704 Grm. reines Rhodanammonium). Andererseits wägt man genau 0,5 Grm. chemisch reines Silber ab, löst es in 8 bis 10 CC. reiner Salpetersäure (1,2 spec. Gewicht) und vertreibt nach völliger Lösung des Silbers die salpetrige Säure

durch Kochen oder längeres Erwärmen im Wasser- oder Sandbad und läßt erkalten. Man verdünnt jetzt mit etwa 200 CC. Wasser und setzt etwa 5 CC. einer kalt gesättigten Lösung von Eisenammoniakalaun zu; macht sich die Farbe des Eisenoxysalzes bemerklich, so giebt man noch ein wenig reine farblose Salpetersäure zu, wodurch die Farbe des Eisensalzes verschwindet. Jetzt läßt man die Rhodanlösung aus der Bürette zufließen. Anfänglich entsteht nur ein weißer Niederschlag, der wie Chlorsilber in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und diese milchig erscheinen läßt. Bei weiterem Zusatz von Rhodanlösung erzeugen die einfallenden Tropfen eine blutrothe Wolke, die beim Umschwenken rasch verschwindet. Wenn man sich dem Punkt der vollständigen Ausfällung des Silbers nähert, geht das Rhodansilber zu Flocken zusammen und die Flüssigkeit beginnt sich zu klären, ohne jedoch vollständig klar zu werden, so lange sich noch eine Spur von Silber in Lösung befindet. Sobald alles Silber als Rhodansilber gefällt ist, setzt sich der flockige Niederschlag rasch ab und die überstehende Flüssigkeit wird vollkommen klar. Man kann hiernach mit Rhodansalz auch ohne Eisenzusatz titriren ganz wie nach Gay-Lussac mit Chlornatrium. Mit dem Zusatz der Rhodanlösung wird fortgefahren, zuletzt tropfenweise, bis die Flüssigkeit klar geworden ist und einen bei öfterem Umschwenken nicht mehr verschwindenden, möglichst schwachen lichtbräunlichen Farbenton angenommen hat. Die Färbung macht sich am besten bemerklich, wenn man die Flüssigkeit nicht gegen das Licht, sondern vom Fenster abgewendet gegen eine weiße Wand hält.

Für die Wiederholung des Versuchs ist es bequemer, statt das Silber jedesmal abzuwägen eine Silberlösung von bekanntem Gehalt abzumessen. Zur Darstellung der Silberlösung löst man in einer Literflasche 10 Grm. reines Silber in Salpetersäure auf, vertreibt die salpetrige Säure, läßt er-

kalten, füllt bis zur Marke auf und mischt. Zur Probe sticht man 50 CC. mit der Pipette ab.

Bei Einhaltung der angegebenen Verhältnisse wird man für 0,5 Grm. Silber oder 50 CC. der Silberlösung etwas weniger als 50 CC. von der Rhodanlösung brauchen. Man berechnet danach die noch vorzunehmende Verdünnung. Gesetzt man habe gebraucht 48,5 CC. Rhodanlösung, so müssen auf je 485 CC. Lösung noch 15 CC., oder auf 10 Liter 309,5 CC. Wasser zugesetzt werden.

Hatte man, was bei sehr feuchtem Zustand des angewendeten Rhodanammoniums vorkommen kann, mehr als 50 CC. Rhodanlösung gebraucht, so setzt man die noch nöthige Menge von Rhodanammonium zu, die man jetzt berechnen kann, da man den Wirkungswerth des Salzes kennt. Gesetzt z. B. man habe die Rhodanlösung durch Auflösen von 75 Grm. Rhodanammonium zu 10 Liter Flüssigkeit bereitet und für 0,5 Grm. Silber 50,3 CC. gebraucht, so hat man die Menge des Rhodanammoniums im Verhältniß von 500 : 503 zu vermehren :

$$500 : 503 = 7,5 : 7,545.$$

Für je 1 Liter ist also noch 0,045 Rhodanammonium zuzusetzen. Man bereitet sich zu diesem Zweck eine concentrirte Lösung von annähernd bekanntem Gehalt, indem man eine abgewogene Menge Rhodanammonium, sagen wir 10 Grm., in Wasser auflöst und auf 100 CC. verdünnt. Von dieser Lösung mißt man dann mit einer engen, in $\frac{1}{20}$ CC. getheilten Pipette die nöthige Menge, in unserem Fall 0,45 CC. für je 1 Liter ab und setzt sie der Titirflüssigkeit zu. Von dieser zeigt jetzt jeder Cubikcentimeter 10 Milligramm Silber an. Ich bezeichne diese Lösung im Folgenden, so weit ausschließlich von der Bestimmung des Silbers die Rede ist, schlechtweg als Rhodanlösung. Selbstverständlich wird die Richtig-

keit des Titors vor der Anwendung nochmals mit 0,5 oder 1 Grm. Silber sorgfältig geprüft.

Die Rhodanlösung ist vollkommen titerbeständig. Wohl habe ich mehrfach beobachtet, daß dieselbe kurz nach der Bereitung einen unbedeutenden Absatz bildete, der aus Schimmelfäden bestand; doch war bei sorgfältigster Vergleichung auch nicht die mindeste Veränderung des Titors wahrzunehmen. Die von dem Absatz abgezogene Flüssigkeit blieb danach vollkommen klar; nach zweijähriger Aufbewahrung waren genau 100 CC. zur Ausfällung von 1 Grm. Silber nöthig.

Bei der Titrirung des Silbers in der angegebenen Weise soll die Flüssigkeit von Salpetersäure stark sauer sein und es ist ganz unnöthig, den Ueberschuß der Säure möglichst abzustumpfen, wie Brügelmann *) anrath. Allerdings ist es richtig, daß die Reaction auf Eisenoxyd mit Rhodansalz durch viel Säure an Intensität verliert. Eine stark saure Flüssigkeit, welche nur Spuren von Eisenoxydsalz enthält, wird durch einen Tropfen verdünnter Rhodansalzlösung nur sehr schwach oder gar nicht gefärbt; die Färbung tritt aber sofort hervor, wenn man eine reichliche Menge von Eisenoxydsalz zusetzt. Eine Mischung aus 50 CC. reiner Salpetersäure (1,2 spec. Gew.), 200 CC. Wasser und 5 CC. kalt gesättigter Lösung von Eisenammoniakalaun wird durch $\frac{1}{4}$ CC. einer $\frac{1}{100}$ -Normallösung von Rhodanammonium, das ist beiläufig so viel wie ein halber Tropfen der obigen Rhodanlösung, entschieden gefärbt, nicht blutroth, aber sehr deutlich licht röthlichbraun. Die Angabe Brügelmann's **), daß das als Indicator dienende Eisenrhodanid durch viel Säure rasch zersetzt werde, beruht zweifellos auf einem Irrthum: die eben erwähnte Mischung behielt

*) Zeitschrift für analytische Chemie **16**, 7.

**) a. a. O.

ihre Färbung auch bei achttägigem Stehen in unveränderter Stärke. Wahrscheinlich ist der Irrthum Brügelmann's veranlaßt durch die Gegenwart von Chlorsilber, welches bei gewöhnlicher Temperatur das Eisenrhodanid allmählig zersetzt.

Es ist also weder nöthig den Säureüberschuß abzustumpfen, noch braucht man darauf zu achten, daß bei verschiedenen Proben die Säuremengen annähernd gleich seien. Eine wesentliche Bedingung für die Constanz der Resultate ist es dagegen, daß das Eisensalz immer in großem Ueberschuß und in nahezu demselben Verhältniß zu der Gesamtmenge der Flüssigkeit angewendet werde.

Man hat ferner zu beachten, daß

- 1) durch salpetrige Säure bei gewöhnlicher Temperatur,
- 2) durch Salpetersäure in der Wärme, die Rhodanwasserstoffsäure oxydirt und die Farbe des Eisenrhodanids zerstört wird.

Vor dem Zusatz der Rhodanlösung muß also die salpetrige Säure vollständig entfernt und die Flüssigkeit kalt geworden sein. Bei den oben angegebenen Verhältnissen wird die Flüssigkeit, wenn das Gefäß nicht allzumässig ist, durch den Zusatz von Wasser, Eisenoxyd- und Rhodanlösung soweit abgekühlt, daß man sofort nach erfolgter Auflösung des Silbers oder der Legirung und Verjagung der salpetrigen Säure mit dem Austitriren beginnen kann.

Durch die Einwirkung des Lichts, namentlich des directen Sonnenlichts erleidet die Salpetersäure auch in ziemlich verdünntem Zustand eine theilweise Zersetzung unter Bildung von salpetriger Säure. Färbt man eine „reine“ Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, welche längere Zeit auf dem Reagentenstisch eines hellen Arbeitsplatzes gestanden hat, nach Verdünnung mit dem doppelten Volum Wasser und Zusatz von Eisenoxydsalz mit einem Tropfen Rhodanlösung, so sieht man die Färbung nach einigen Minuten bleicher werden und

allmählig verschwinden. War dagegen die salpetrige Säure zuvor durch Kochen ausgetrieben worden, so ist die Färbung beständig. Es ist daher zweckmässig, wenn man Titrirungen mit Rhodanlösung vornehmen will, gleich im Anfang einen Vorrath von Salpetersäure (1,2 spec. Gewicht) auszukochen und zu gelegentlicher Verwendung in einer vor grellem Licht geschützten Ecke des Arbeitsplatzes oder in einem Schrank aufzubewahren.

Zur Silberbestimmung in Legirungen verfährt man ganz so, wie oben für die Titerstellung der Rhodanlösung angegeben ist. Wendet man 1 Grm. Legirung an, so wird durch $\frac{1}{10}$ CC. Rhodanlösung 1 pro mille Feingehalt angezeigt.

Nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren werden zur Feingehaltsbestimmung solche Mengen von Legirung abgewogen, dass immer sehr nahezu die gleiche Menge von Silber, eine Spur über 1000 Mgrm., zur Titration kommt. Diefs ist für die Gay-Lussac'sche Methode ganz wesentlich; denn die Titrirung unbekannter Silbermengen mit Kochsalzlösung ist eine höchst lästige Arbeit, welche auch in den geübtesten Händen viel zu viel Zeit in Anspruch nehmen würde. Der Gay-Lussac'schen Bestimmung geht daher immer die trockene Probe voraus, durch welche der Feingehalt der Legirung bis auf einige Tausendtel genau ermittelt wird. Nachdem diefs geschehen, wird die Probe auf 1000 erhoben, d. h. nach Zurechnung einer empirischen Compensation für den Verlust bei der Trockenprobe berechnet man oder schlägt man in den Gay-Lussac'schen Tabellen auf, wie viel von der Legirung man abwägen muss, um darin 1000 Mgrm. Silber zu haben; diese Menge wird abgewogen und aufgelöst. Man lässt dann die Kochsalzlösung aus einer feststehenden Pipette zufließen. Die von Stas angegebene Pipette wird von unten durch einen Schlauch, der die Kochsalzlösung aus einem höher stehenden Reservoir zuführt, gefüllt und zwar nicht bis zu

einer Marke im Hals der Pipette, sondern bis zum Ueberfließen; man schließt dann die obere Oeffnung der Pipette durch Auflegen des Fingers, zieht den Schlauch von dem Ausflusrohr ab, bringt die Lösung der Legirung unter die Pipette und läßt deren Inhalt ausfließen. Die Pipette braucht nicht genau calibriert zu sein; man stellt dann die Kochsalzlösung so, daß die in ununterbrochenem Strahl aus derselben Pipette abfließende Menge Kochsalzlösung genau hinreicht, um 1000 Mgrm. Silber zu fällen. Für die Titerstellung ist es übrigens bequemer, wenn die Pipette genau calibriert ist.

Selbstverständlich kann man in der gleichen Weise auch bei der Titration mit Rhodanlösung verfahren und ich habe viele Bestimmungen in dieser Art ausgeführt, namentlich wurde so der etwaige Einfluß anderer Metalle auf die Silbertitrirung controlirt. Um die Resultate mit den bei Anwendung von Büretten erhaltenen direct vergleichbar zu machen, wurde eine Stas'sche Pipette angewendet, welche genau 100 CC. resp. 100 Grm. Wasser bei 15° C. faßt.

Für dieses Verfahren stellt man den Titer der Rhodanlösung zweckmäfsig so, daß eine Pipette voll gerade hinreicht 1000 Mgrm. Silber eben vollständig auszufällen, ohne eine merkliche Färbung hervorzubringen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit muß vollständig klar sein; bei Zusatz von $\frac{1}{2}$ CC. einer zehnfach verdünnten Rhodanlösung soll sie eine starke Färbung annehmen und nicht im mindesten getrübt werden. Die zehnfach verdünnte Lösung „Zehntelrhodanlösung“ bereitet man, indem man die Standpipette voll Rhodanlösung in eine Literflasche auslaufen läßt, bis zur Marke mit Wasser auffüllt und mischt.

Die vorläufige Feingehaltsbestimmung behufs Feststellung des Probegewichts kann entweder durch die Cupellenprobe geschehen, oder durch Titrirung mit der Rhodanlösung.

Im letzteren Fall wendet man 1 Grm. Legirung an, giebt

die Rhodanlösung aus der Bürette zu und zwar bis zur unterschiedenen Röthung. Der Feingehalt wird dann etwas zu hoch gefunden und man ist sicher, daß man bei Erhebung der Probe auf 1000 mittelst der Gay-Lussac'schen Tabelle in dem Probegewicht etwas mehr als 1000 Mgrm. Silber hat.

Diese Tabellen geben unter „Kochsalz, Silberwerthe“ an, welcher Feingehalt dem in der ersten Verticalcolumnne aufgeführten Gewicht der Probe bei Verbrauch von 0 bis 9 CC. der Zehntelkochsalzlösung entspricht. Da der Titer der Rhodanlösung dem der Kochsalzlösung völlig entspricht, können die Gay-Lussac'schen Tabellen für das Rhodanverfahren ganz ebenso benutzt werden, wie für das Kochsalzverfahren. Man sucht in der Verticalcolumnne 0 die dem gefundenen Feingehalt in Tausendeln am nächsten kommende, aber ihn nicht ganz erreichende Zahl und nimmt das mit dieser Zahl in einer Horizontalzeile stehende Gewicht der Probe, das in der ersten Verticalreihe angegeben ist.

Die Probe wird aufgelöst, zweckmäfsig in einer Flasche von etwa 500 CC. Inhalt, die mit einem gut eingeriebenen Glasstopfen versehen ist; man verdünnt wie oben und setzt 5 CC. Eisenlösung zu. Dann läßt man mit der Pipette 100 CC. Rhodanlösung einfließen, schüttelt um, läßt einige Minuten stehen und setzt nun mit einem engen, in halbe Cubikcentimeter getheilten Röhrchen $\frac{1}{2}$ CC. Zehntelrhodanlösung zu, schüttelt wieder um und fährt mit dem Zusatz der Zehntelrhodanlösung in halben Cubikcentimetern fort, bis die Flüssigkeit eine schwache, aber beim Schütteln bleibende möglichst schwache lichtbräunliche Färbung angenommen hat. Macht sich hierbei ein Nachbleichen bemerkbar, so enthält die Rhodanlösung etwas Chlor. Der letzte halbe Cubikcentimeter wird nicht mehr mit gerechnet. Man schlägt jetzt in den Gay-Lussac'schen Tabellen unter „Kochsalz, Silberwerthe“ nach, wel-

cher Feingehalt den verbrauchten Cubikcentimetern Zehntel-
lösung entspricht.

Ein Beispiel zur Erläuterung :

Erste Probe.

Angewendet 1000 Mgrm. von einem Einmarkstück.

Gebraucht Rhodanlösung 89,9 CC., entsprechend 899 Tausendtel.

Nächstkommende Zahl in Columne 0 = 896,9.

Gewicht der Probe in gleicher Zeile = 1115.

Zweite Probe.

Angewendet 1115 Mgrm.

Gebraucht Zehntelrhodanlösung 2,5 CC.

Feingehalt Zeile 1115 Columne 2 = 898,6.

Berechnet $1115 : 1002 = 1000 : 898,6$.

War das Gewicht der Probe zu gering, enthielt die Probe nicht ganz 1000 Mgrm. Silber, so tritt schon nach dem Einfließen der Pipette voll Rhodanlösung Rothfärbung der Flüssigkeit ein. Man setzt dann Zehntelsilberlösung, durch Auflösen von 1 Grm. chemisch-reinen Silbers und Verdünnen auf 1000 CC. erhalten, in ganzen Cubikcentimetern zu, bis die Färbung vollständig verschwunden ist und die Flüssigkeit wieder weißlich getrübt erscheint und beendet die Titration wie vorher mit Zehntelrhodanlösung. Man findet den Feingehalt wie oben in den Gay-Lussac'schen Tabellen unter „Silberlösung, Silberwerthe,“ wobei von der Anzahl der zugesetzten Cubikcentimeter Zehntelsilberlösung die verbrauchten Cubikcentimeter Zehntelrhodanlösung, mit Ausschluss des letzten halben, in Abrechnung zu bringen sind.

Ich habe, wie gesagt, viele Bestimmungen in dieser Art ausgeführt. Eine erhebliche Differenz gegenüber der Bestimmung mit der Bürette habe ich nie beobachten können.

Nichtsdestoweniger ist das Verfahren etwas genauer, da man im Allgemeinen mit Pipetten genauer misst, als mit Büretten und die Zehntellösung Differenzen zu erkennen gestattet,

welche bei der zehnfach concentrirteren Lösung sich der Wahrnehmung entziehen. So fand ich bei Bestimmung mit der Pipette und Austitriren mit Zehntellösung zwischen der Titrirung auf farblos und schwach gefärbt einen Unterschied, den ich mit der gewöhnlichen Rhodanlösung aus der Burette nicht beobachten konnte. Bei 300 bis 400 CC. Mischung muß man nach vollständiger Ausfällung des Silbers, um der Flüssigkeit einen erkennbaren Farbenton zu ertheilen, noch etwa 0,2 CC. Zehntelrhodanlösung zusetzen. Von dem Ablesen einer entsprechenden Differenz bei der zehnfach stärkeren Lösung in Büretten, welche 100 CC. fassen, kann natürlich keine Rede sein; die entsprechende Silbermenge kommt aber auch bei der Silberbestimmung nicht mehr in Betracht. Der größeren Genauigkeit ist daher keine erhebliche Bedeutung beizumessen, dagegen ist unstreitig das Arbeiten mit der feststehenden Pipette sicherer, weil weniger von individueller Sorgfalt abhängig, und rascher, vorausgesetzt daß das Probegewicht möglichst genau bei 1000 Mgrm. Silber enthält; muß man öfters den Zusatz von Zehntellösung wiederholen, so geht der Vortheil rascherer Arbeit verloren.

Silbertitrirung bei Gegenwart anderer Metalle.

Kupfer. — Von den das Silber begleitenden Metallen kommt vor allem als in verarbeitetem Silber nie fehlender Bestandtheil das Kupfer in Betracht. Bezüglich seines Einflusses auf die Titrirung des Silbers durch Rhodansalze kann ich nur wiederholen, was ich schon in meiner vorläufigen Mittheilung angegeben habe. Der Kupfergehalt der Legirung darf bis zu 70 pC. ansteigen, ohne daß die Genauigkeit der Silberbestimmung im Mindesten beeinträchtigt wird *). Dar-

*) Der Verfasser eines im vorigen Jahre erschienenen Lehrbuchs der Titrimethode (Dr. Emil Fleischer, die Titrimethode als selbstständige quantitative Analyse, Leipzig 1876, Vorwort zur

über hinaus wird jedoch die Erkennung der Endreaction etwas unsicher, indem die Flüssigkeit nach der Ausfällung des Silbers durch Bildung von schwarzem Kupferrhodanid trübe, undurchsichtig und mifsfarbig wird. Diefs ist ein Mifsstand, welchen meine Methode mit den anderen bis jetzt üblichen maßanalytischen Methoden der Silberbestimmung gemein hat. Die Anwendbarkeit des Gay-Lussac'schen Verfahrens hört übrigens schon bei einem Kupfergehalt von etwa 50 pC. auf, während die Mohr'sche Methode mit chromsaurem Kali als Indicator bei Gegenwart von Kupfer überhaupt nicht benutzbar ist.

Man kann sich bei der Silberbestimmung in solchen kupferreichen Legirungen ebenso helfen, wie man es bei dem Gay-Lussac'schen Verfahren thut, nämlich die Probe durch Zuwägen von reinem Silber auf einen geringeren Kupfergehalt bringen, und diefs ist, wie ich glaube, das einzige für die technische Bestimmung brauchbare Verfahren. Dabei ist jedoch zu beachten, daß es nicht genügt, den relativen Kupfergehalt auf etwa 70 pC. zu erniedrigen; man muß soviel Silber zuwägen, daß die absolute Menge des Kupfers in dem Probegewicht sich bis auf beiläufig 0,7 Grm. vermindert.

Ich habe früher einen Weg angegeben, wie man auch in

2. Aufl., S. VIII) macht meiner Methode der Silberbestimmung, obwohl er angiebt, dieselbe sonst ganz vorzüglich befunden zu haben, den Vorwurf, daß sie nur für einen ganz speciellen Fall brauchbar, jeder Allgemeinheit entbehre; er habe sie deshalb gar nicht in den Text aufgenommen. „Denken wir uns aber nun den Fall“, sagt er, „daß Kupfer zugegen wäre, so ist das Verfahren unbrauchbar, denn Kupfersalze werden ebenfalls von Rhodankalium (nicht aber von Chloriden, welche bei der allgemeinen Silberbestimmungsmethode angewendet werden) niedergeschlagen.“ Hätte der Verfasser sich den Fall statt zu denken experimentell vergegenwärtigt, oder hätte er gelesen, was ich über denselben bemerkte, so würde er diese unrichtige Behauptung nicht haben aufstellen können.

den silberärmsten Kupferlegierungen das Silber mit Rhodanlösung titrieren kann. Schwefelcyansilber wird beim Erwärmen mit concentrirter oder mäßig verdünnter Schwefelsäure vollständig zersetzt. Man fällt das Silber durch einen Ueberschuß von Rhodanlösung, läßt absitzen und saugt die Flüssigkeit, welche das Kupfer enthält, ab. Ich bediene mich zum Absaugen des von Carmichael *) angegebenen Saugfilters. Ein Stück Glasrohr von etwa $\frac{1}{4}$ Meter Länge ist an seinem unteren Ende trichterartig aufgeblasen; auf die Oeffnung des Trichterchens ist ein siebartig durchlöchertes Platinblech aufgeschmolzen; am oberen Ende ist das Glasrohr durch Gummischlauch mit einem zweimal rechtwinkelig gebogenen Glasrohr verbunden, welches in den Hals einer Woulfe'schen Flasche eingepaßt ist. Der andere Hals der Woulfe'schen Flasche trägt ein Glasrohr mit Gummischlauch und Quetschhahn. An das Platinsieb saugt man ein Stückchen feuchten Filtrirpapiers an und steckt es dann in die abzuziehende Flüssigkeit, während man in der Woulfe'schen Flasche durch Saugen mit dem Mund oder durch Verbindung des Schlauches mit der Bunsen'schen Pumpe einen luftverdünnten Raum herstellt. Die Flüssigkeit steigt rasch und völlig klar über, und man bemüht sich, dieselbe so vollständig wie möglich von dem Niederschlag abzuziehen. Nachdem mit der Flüssigkeit die Hauptmasse des Kupfers entfernt ist, löst man das Rohr, welches in die Flüssigkeit eintauchte, von seiner Verbindung mit der Woulfe'schen Flasche ab, bläst das Stückchen Filtrirpapier zu dem Niederschlag und übergießt diesen mit wenig concentrirter Schwefelsäure, die man, um etwa an dem Rohr haftende Theilchen von Schwefelcyansilber abzuspülen, an dem Rohr hinabfließen läßt. Man erwärmt jetzt auf dem Sandbad oder über freier Flamme. Die Zersetzung

*) Zeitschrift für analytische Chemie **10**, 83.

geht unter lebhafter Gasentwicklung vor sich. Sobald sich der Niederschlag zu schwarzen Klumpen zusammengeballt hat, setzt man einige Tropfen concentrirte Salpetersäure zu, worauf nach einigen Augenblicken unter lebhafter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen vollständige Lösung eintritt. Man setzt noch etwas Salpetersäure zu, fährt fort zu erhitzen, bis alle salpetrige Säure verjagt ist, läßt erkalten, verdünnt mit 300 bis 400 CC. Wasser und titirt nun nach Zusatz von Eisensalz mit Rhodanlösung wie gewöhnlich. Die Resultate fallen etwas zu hoch aus, da die Empfindlichkeit der Endreaction durch die große Menge von Schwefelsäure bedeutend vermindert wird. Ganz genaue Resultate erhält man, wenn man die Schwefelsäure vor dem Titiren mit salpetersaurem Baryt niederschlägt. Das Verfahren ist für die technische Silberbestimmung nicht einfach genug, es läßt sich jedoch in manchen Fällen analytisch verwerthen.

Quecksilber. — Tröpfelt man Rhodanlösung in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, die mit Eisensalz und etwas Salpetersäure versetzt ist, so entsteht an der Einfallstelle der Tropfen ein graulichweißer Niederschlag in einer rothen Wolke; beide, Röthung und Niederschlag, verschwinden beim Umschütteln wieder. Erst nach Zusatz von viel Rhodanlösung entsteht ein bleibender Niederschlag, während die Röthung noch später bleibend wird.

Auch wenn man der Quecksilberlösung salpetersaures Silber zugesetzt hatte, löst sich der durch das Rhodansalz entstandene Niederschlag beim Umschwenken vollständig wieder auf; das Radical der Rhodanwasserstoffsäure wird von dem Quecksilber vorweg in Beschlag genommen, obwohl die entstehende Quecksilberverbindung löslich ist, während das Schwefelcyansilber sich unlöslich ausscheiden müßte.

Salpetersaures Quecksilberoxyd verhält sich ebenso wie

das Oxydulsalz, nur bleibt bei genügendem Zusatz von Wasser und Salpetersäure das Rhodanid vollständig in Lösung.

Bei Gegenwart von Quecksilber kann daher das Silber nicht mit Rhodanlösung titriert werden. Diese Beschränkung ist im Allgemeinen ohne Bedeutung, da ja das Quecksilber sehr leicht zu entfernen ist.

Palladium. — Nach den über das Verhalten des Palladiums gegen Schwefelcyansalze vorliegenden Angaben erwartete ich nicht, daß die Gegenwart des Palladiums der Silbertitrirung mit Rhodanlösung hinderlich sein werde. So soll Rhodankalium nach Rose *) in den Lösungen der Palladiumoxydulsalze keine Veränderung bewirken und S. Kern **) will durch Vermischen wässriger Lösungen von Palladiumchlorür oder -nitrat mit Schwefelcyankalium oder -ammonium ein lösliches Palladiumsulfocyanat erhalten haben, welches mit Jodkalium keinen Niederschlag giebt. Diese Angaben sind jedoch nicht richtig. Eine Lösung von Palladiumchlorürchlorkalium oder -oxydulnitrat giebt mit einer verdünnten Lösung von Schwefelcyankalium oder -ammonium einen gequollenen Niederschlag, welcher ähnlich aussieht und fast die gleiche Farbe hat wie Eisenhydroxyd; unter dem Mikroskop läßt er auch bei sehr starker Vergrößerung keine Spur von Krystallisation erkennen. Er ist nicht löslich in Salz- oder Salpetersäure, wenigstens entsteht er auch in der vorher mit viel Säure versetzten Lösung des Palladiumsalzes. Dagegen wird er leicht gelöst durch einen Ueberschuß der Rhodansalzlösung, auch in stark salz- oder salpetersaurer Flüssigkeit, wahrscheinlich bildet sich dabei eine Palladiumsulfocyanwasserstoffsäure. Die Lösung hat eine ähnliche Farbe wie die Eisenrhodanidlösung, nur, namentlich wenn verdünnt,

*) Handbuch, 6. Aufl., ed. Finkener I, 351.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1875, 233.

etwas mehr ins Bräunlichgelbe ziehend. Vermuthlich ist der Irrthum der früheren Angaben dadurch veranlaßt, daß die Beobachter gleich einen Ueberschuß von Rhodansalzlösung zusetzten.

Die Gegenwart von Palladium macht also die Titrirung des Silbers mit Rhodansalz ungenau, indem das Palladium mit als Silber angezeigt wird. Für die Technik ist dieser Umstand ohne Bedeutung; das Silber enthält zwar häufig Palladium, nie jedoch in solcher Menge, daß der dadurch verursachte Fehler für die Silberbestimmung in Betracht käme.

Von den übrigen in Salpetersäure löslichen Metallen, welche man neben Silber in Legirungen oder Erzen vorfindet, sind diejenigen, welche farblose oder wenig gefärbte Lösungen bilden, wie *Blei*, *Cadmium*, *Thallium*, *Wismuth*, *Zink*, *Eisen*, *Mangan* ohne allen Einfluß auf die Bestimmung des Silbers mit Rhodanlösung. Die Erkennung der Endreaction in Lösungen, welche durch *Kobalt-* oder *Nickelsalz* stark gefärbt sind, erfordert dagegen einige Uebung, die übrigens bei einer einzigen Bestimmung unbeschadet der Genauigkeit des Resultates leicht gewonnen wird. Das erstemal wird man regelmäßig einige Tropfen Rhodanlösung zu viel zusetzen; wenn man dann mit einer Silberlösung vorsichtig wieder zurücktitrirt, so sieht man die reine Farbe der Kobalt- oder Nickellösung so plötzlich und so scharf hervortreten, daß man danach auch umgekehrt mit zweifelloser Sicherheit den Punkt erkennt, wann die Farbe der Lösung durch die Beimischung der Eisenrhodanidfärbung ins Gelbbräunliche überspielt. Wenn man diesen Farbenwechsel einigemal beobachtet, indem man mit genau aufeinandergestellten Silber- und Rhodanlösungen vier- bis fünfmal hin- und hertitrirt, so hat man in wenigen Minuten eine solche Sicherheit in der Erkennung der Endreaction erreicht, daß man auch über einen halben Tropfen mehr oder weniger nicht mehr in Zweifel sein wird. Man

beendet dann den Versuch mit der Rhodanlösung und bringt die verbrauchte Menge der Silberlösung von der zugesetzten Rhodanlösung in Abzug.

Es lag der Versuch nahe, für die Silbertitrirung in Kobalt- oder Nickellösungen von der gegenseitigen Neutralisation der Farben ihrer Salzlösungen Nutzen zu ziehen. Offenbar sind aber die Farben der Kobalt- und Nickellösungen nicht ganz complementär. Durch geeigneten Zusatz von Kobaltlösung zu einer Nickellösung bringt man zwar die Nickelfarbe zum Verschwinden, es bleibt aber ein schmutzig-lichtbräunlicher Farbenton, der beim Titriren mehr genirt, als die Farben der einzelnen Metallsalze.

Auch die Gegenwart von *Zinn*, *Antimon*, *Arsen* beeinträchtigt die Genauigkeit der Silbertitrirung mit Rhodanlösung nicht. Um dies festzustellen, habe ich je 1 Grm. Silber mit 3 Grm. Zinn oder 3 Grm. Schwefelantimon zusammengeschmolzen und die Masse danach mit Salpetersäure vollständig oxydirt, oder 1 Grm. Silber mit 1 bis 3 Grm. arseniger Säure in Salpetersäure gelöst. In allen Fällen waren genau 100 CC. Rhodanlösung zur Fällung des Silbers nöthig und durch $\frac{1}{2}$ CC. Zehntelrhodanlösung wurde deutliche Färbung hervorgebracht. Die Färbung war auch in der von Antimon- oder Zinnoxid trüben und ganz undurchsichtigen Flüssigkeit vollkommen deutlich und zweifellos zu erkennen. Das Antimonoxyd setzte sich sehr rasch ab, das Zinnoxid sehr langsam. Nachdem sich die Lösungen durch Stehen über Nacht geklärt hatten, zeigten alle genau den gleichen Farbenton.

Feingehaltsbestimmungen. — Als Belege für die Genauigkeit und Verlässigkeit meiner Silberbestimmungsmethode führe ich statt meiner eigenen eine Reihe von Bestimmungen auf, welche Herr H. Riederer, kgl. Münzwardein in München, im Vergleich mit der Cupellenprobe und der Gay-Lussac'schen Methode auszuführen und mir mitzutheilen die Güte hatte.

Ich benutze die Gelegenheit, dem genannten Herrn sowie dem Director der kgl. Münze, Herrn Fr. H. v. Haindl, und dem kgl. Münzmeister Herrn E. v. Schaufs für die warme Theilnahme, welche sie meinen Versuchen entgegenbrachten, meinen Dank auszusprechen.

Weitere Belege, Silberbestimmungen in Blicksilber im Vergleich mit dem Gay-Lussac'schen Verfahren ausgeführt von O. Lindemann, findet man Zeitschrift für analytische Chemie **16**, 352.

Feuerprobe eingewogen $\frac{1}{2}$ Grm.		Gay-Lussac eingewogen nach der Tabelle		Volhard eingewogen 1 Grm. der Legirung
auf 1000	Feinhalt mit Comp.	Mgram.	Feinhalt	Feinhalt
852	856	1170	856,4	856,4
745	750	1335	750,6	750,2
731	735	1360	735,3	735,1
820	824	1215	824	824
6	6	—	—	6,4 *)
898	903	1110	903	903
866	870	1150	870,4	870,4
801	805	1245	805,6	805,5
751	755	1325	755,5	755,5
882	887	1130	887,1	887,2
713	717	1395	717,1	717,1
565	567	1765	567,1	567,7
561	563	1780	563	563
980	984	1020	984,3	984,5
969	974	1030	974,3	974,1
940	945	1060	945,3	945,3
772	777	1290	777	777
711	714	1405	713,9	714,1
980	985	1020	985	984,8
793	797	1255	797,6	797,6
986	992	1010	992,1	992

*) Nach Wiederauflösung des Rhodansilbers in Säure.

Feuerprobe eingewogen $\frac{1}{2}$ Grm.		Gay-Lussac eingewogen nach der Tabelle		Volhard eingewogen 1 Grm. der Legirung
auf 1000	Feinhalt mit Comp.	Mgram.	Feinhalt	Feinhalt
880	882	1135	882,3	882,2
641	645	1565	645	645,1
753	759	1320	759,1	759,1
899	993	1010	993,1	993,1
890	895	1120	895	895
763	765	1310	765,6	765,5.

Mein Verfahren der Silberbestimmung ist hiernach völlig eben so genau und verlässlich wie das von Gay-Lussac. Ein unbefangener Vergleich der beiden Methoden ergiebt Mehreres zum Vortheil des neuen Verfahrens und wenig zu dessen Ungunsten.

Auf den ersten Blick erscheint als Hauptvorzug des Rhodanverfahrens, dass der Silbergehalt bis auf ein Tausendtel genau in einer einzigen Operation ermittelt werden kann; die Cupellenprobe wird dadurch überflüssig, welche bei dem Gay-Lussac'schen Verfahren nicht zu entbehren ist. Doch möchte ich gerade diesem Vorzug kein großes Gewicht beilegen. Die Werthe, welche bei der Bestimmung des Feingehalts von Silberlegirungen in Betracht kommen, sind so groß, die richtige Zusammensetzung des Münzmetalles als des allgemeinen Tauschmittels ist so wichtig, dass die Sicherheit, welche durch Anwendung von zwei ganz heterogenen, sich gegenseitig controlirenden Methoden erreicht wird, von größerem Belang sein dürfte, als der ohnehin sehr geringe Aufwand an Zeit und Arbeit für die Trockenprobe.

Wesentlich zu seinem Vortheil unterscheidet sich dagegen das Rhodanverfahren von dem Gay-Lussac'schen durch die deutlichere Endreaction. Die Enderscheinung des Gay-Lussac'schen Verfahrens, Klarbleiben der Mischung bei weiterem Zusatz der Titirflüssigkeit, tritt ganz ebenso ein

beim Titriren mit Rhodanlösung; hier aber ist sie nur nebensächlich, der Endpunkt wird hier noch außerdem und hauptsächlich gekennzeichnet durch eine Farbenerscheinung, und diese ist so deutlich, daß man kaum sagen kann, zu ihrer Erkennung sei irgend Geschicklichkeit und Uebung erforderlich. Wiederholt habe ich die Erfahrung gemacht, daß ungeübte Anfänger in der quantitativen Analyse, sofern sie nur exact zu wägen gelernt hatten, mit dem neuen Verfahren tadellose Resultate erzielten.

Beim Titriren mit Kochsalz muß die Flüssigkeit vor jedem neuen Zusatz von Zehntelkochsalzlösung durch anhaltendes Schütteln geklärt werden. Nun hat man zwar Apparate, welche das Schütteln erleichtern; bei wiederholtem Zusatz der Zehntelkochsalzlösung, namentlich aber wenn ein Zusatz von Silberlösung nöthig wurde und die Flüssigkeit mittlerweile erkaltete, kann trotzdem das Schütteln recht lästig werden und viele Zeit in Anspruch nehmen. Bei dem Rhodanverfahren hat man nicht nöthig auf die Klärung zu warten und kann daher den Versuch rascher beenden, als es mit Kochsalzlösung möglich ist.

Als Vorzug des Rhodanverfahrens darf endlich noch dessen allgemeinere Anwendbarkeit aufgeführt werden: der Kupfergehalt silberarmer Legirungen kann zu erheblich stärkerem Procentsatz ansteigen als bei der Titrirung mit Kochsalz, und trübe Auflösungen (Zinn, Antimon, Schwefelblei), bei denen das Gay-Lussac'sche Verfahren im Stich läßt, beeinträchtigen die Genauigkeit der Feingehaltsbestimmung nach dem Rhodanverfahren nicht im Mindesten.

In einer Beziehung ist ein Vorzug des Gay-Lussac'schen Verfahrens nicht zu verkennen; die Tittersubstanz ist hier ein unorganischer Körper, welcher durch die bei der Silbertitrirung angewendeten oder bei der Operation gebildeten

Agentien keinerlei Veränderung erfährt, während die Schwefelcyanwasserstoffsäure durch Salpetersäure in der Wärme und durch salpetrige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt und zerstört wird. Da jedoch die Bedingungen, welche einen nachtheiligen Einfluss dieser Art ausschliessen, leicht einzuhalten sind, so dürfte diesem Umstand keine wesentliche Bedeutung zuzuschreiben sein.

Ob die Vorzüge des Rhodanverfahrens erheblich genug sind, um seine Anwendung in den staatlichen Münzstätten zu befürworten, das werden die betreffenden Fachmänner zu beurtheilen haben. In den Hüttenwerken hat dasselbe bereits Eingang gefunden. Man könnte das Rhodanverfahren an Stelle entweder der Trockenprobe, oder der Kochsalztitrirung, oder endlich für beide einsetzen. Statt der Trockenprobe angewendet, würde es die Bestimmung mit Kochsalz wesentlich erleichtern und beschleunigen: da es den Feingehalt eben so scharf wie diese angiebt, würde das Probegewicht so genau, dass die Titrirung fast ausnahmslos mit dem ersten oder höchstens dem zweiten Cubikcentimeter Zehntelkochsalzlösung beendigt wäre. Wollte man das Rhodanverfahren für Trockenprobe *und* Kochsalztitrirung substituiren, so würde man auf den Vortheil der gegenseitigen Controle zwei verschiedener Bestimmungen verzichten. Mir würde es daher am zweckmässigsten erscheinen, das Rhodanverfahren in Verbindung mit der Trockenprobe statt des Gay-Lussac'schen Verfahrens und zwar, wie oben beschrieben, mit der feststehenden 100 CC.-Pipette zur Anwendung zu bringen.

Bestimmung der Halogene.

Das im Vorstehenden beschriebene Verfahren der Silberbestimmung lässt sich, wie ich schon in meiner ersten Mittheilung angab, auch zur Bestimmung der an Wasserstoff oder Metalle gebundenen Halogene sehr gut verwenden,

indem man diese aus saurer Lösung durch eine überschüssige Menge von titrirter Silberlösung vollständig ausfällt und den in Lösung bleibenden Silberrest mit Rhodanlösung bestimmt.

Man braucht zwei titrirte Lösungen, eine Silber- und eine Rhodansalzlösung. Zur Darstellung der Silberlösung wird chemisch-reines Silber, 10,8 Grm., in einer Literflasche in reiner Salpetersäure (1,2 specifisches Gewicht) aufgelöst und nach dem Verjagen der salpetrigen Säure auf 1000 CC. verdünnt. Auf diese Silberlösung wird eine Lösung von Rhodanammonium in der Eingangs angegebenen Weise mit Eisenoxydsalz so eingestellt, daß beim Vermischen gleicher Volume beider Lösungen eine eben erkennbare Färbung bleibt. Beide Lösungen sind also zehntelnormal; wo im Folgenden von Silber- oder Rhodanlösung gesprochen wird ohne Angabe eines Titors, sind diese Zehntelnormallösungen gemeint. Das Eisenoxyd wird wieder in Form einer kalt gesättigten Lösung von Eisenammoniakalaun angewendet.

Wenn die Silberverbindungen der Halogene sich gegen Schwefelcyanwasserstoffsäure indifferent verhielten, oder Schwefelcyansilber durch gelöste Halogenmetalle leicht und vollständig zersetzt würde, so wäre es kaum nöthig, über die Bestimmung der Halogene durch obige Restmethode irgend etwas Weiteres zu sagen. Die Verhältnisse sind jedoch nicht so einfach. Chlor- und Bromsilber werden durch Schwefelcyanwasserstoff angegriffen und Schwefelcyansilber wird durch verdünnte saure Lösungen von Chlor- oder Brommetallen nicht oder nur theilweise in Chlor- oder Bromsilber umgewandelt.

Chlor.

Chlorsilber wird durch eine verdünnte Lösung von Schwefelcyanwasserstoffsäure in Schwefelcyansilber verwandelt, unter

Freiwerden von Chlorwasserstoff. Setzt man zu reinem, in Wasser aufgeschlämmtem Chlorsilber eine verdünnte Eisenalaunlösung und etwas Salpetersäure, giebt dann einen Tropfen Rhodanlösung zu, so färbt sich die Flüssigkeit röthlich. Läßt man sie dann, nachdem man durch Umschwenken gemischt hat, ruhig stehen, so bleibt die schwach röthliche Färbung der Flüssigkeit längere Zeit unverändert; schüttelt man aber tüchtig, so wird die Färbung rasch undeutlich und ist nach einigen Minuten vollständig verschwunden. Ein zweiter Tropfen Rhodanlösung bringt die gleiche Färbung wie der erste hervor, die aber ebenso beim Schütteln allmählig wieder verschwindet. Bei Anwendung des Chlorsilbers aus etwa $\frac{1}{2}$ Grm. Nitrat brauchte es 6 Tropfen der Zehntelnormalrhodanlösung, bis eine bleibende, wenn auch sehr schwache lichtbräunliche Färbung eintrat. Die Mischung wurde jetzt auch bei längerem Schütteln nicht mehr ganz weiß, nahm aber auch keine stärkere Färbung an, wenn unter häufigem und anhaltendem Schütteln Rhodanlösung tropfenweise weiter zugesetzt wurde; erst der 14. Tropfen Rhodanlösung färbte deutlich und bleibend röthlich.

Filtrirt man jetzt den Silberniederschlag ab, wäscht ihn sorgfältig aus, übergießt ihn dann mit einer Eisenoxydlösung und setzt concentrirte Salzsäure zu, so kommt augenblicklich die intensiv blutrothe Farbe des Eisenrhodanids zum Vorschein, was beweist, daß der Niederschlag Rhodansilber enthielt.

So verhält sich nicht nur das frisch gefällte Chlorsilber, sondern auch das durch Schütteln oder Kochen mit Wasser zusammengeballte, ferner das compacte Chlorsilber wie es durch Erhitzen in saurer Flüssigkeit bei 200° erhalten wird und endlich das geschmolzene Hornsilber.

Schüttelt man gefälltes und gut ausgewaschenes Chlorsilber mit einem Ueberschuß einer salpetersauren Lösung von Rhodanammonium einige Minuten, läßt absitzen, zieht die Flüssigkeit ab und wiederholt die gleiche Behandlung noch-

mals, so wird das Chlorsilber vollständig in Rhodansilber verwandelt, während alles Chlor als Chlorwasserstoff in Lösung geht. Das rückständige Silbersalz löst sich nach dem Auswaschen mit Wasser vollständig auf, wenn man es mit reiner Schwefelsäure, die mit ihrem halben Volum Wasser verdünnt ist, erwärmt und dann einige Tropfen Salpetersäure zusetzt, oder wenn es mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr bei 160° erhitzt wird. Die so erhaltenen sauren Lösungen scheiden beim Verdünnen mit Wasser kein Chlorsilber, oder nur minimale Spuren ab.

Leichter erfolgt die Umwandlung des Chlorsilbers in Schwefelcyansilber in ammoniakalischer Flüssigkeit.

Versetzt man eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Schwefelcyanammonium, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, der nach längerem Stehen krystallinisch wird; er bildet dann stark glänzende, beim Schütteln lebhaft flimmernde Blättchen. Macht man die Mischung nach Zusatz der Rhodanlösung mit Salpetersäure sauer, so bleibt *alles* Chlor gelöst; der weißse käsige Niederschlag besteht, wenn ein Ueberschuß von Schwefelcyanammonium vorhanden war, ausschliesslich aus Schwefelcyansilber. Auch wenn man Chlorsilber mit einem Ueberschuß von Rhodanammoniumlösung und etwas Ammoniak, viel weniger als zur völligen Lösung des Chlorsilbers nöthig, einige Zeit kalt digerirt und dann mit Salpetersäure ansäuert, geht es rasch und vollständig in Schwefelcyansilber über, das sich bei Behandlung mit Schwefelsäure oder im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure vollständig auflöst.

Da, wie erwähnt, die Zersetzung des Chlorsilbers durch Schwefelcyanwasserstoffsäure oder eine mit Salpetersäure versetzte Lösung von Schwefelcyanammonium ziemlich langsam vor sich geht, so wird eine von Eisenrhodanid schwach ge-

färbte Flüssigkeit durch Chlorsilber nur sehr allmählig entfärbt, und wenn man nicht durch anhaltendes Schütteln das Chlorsilber in vielfache Berührung mit den Flüssigkeitstheilchen bringt, bleibt die Färbung längere Zeit unverändert. Hierdurch wird es möglich, den Gehalt einer salpetersauren Flüssigkeit an gelöstem Silber *auch bei Gegenwart von Chlorsilber* durch Rhodanlösung zu bestimmen und so das Chlor in Chlormetallen durch Restbestimmung des Silberüberschusses zu titriren.

Die abgewogene Probe des Chlormetalls wird in 200 bis 300 CC. Wasser gelöst, mit 5 CC. Eisenlösung und so viel Salpetersäure versetzt, daß die Farbe des Eisenoxydsalzes verschwindet; man giebt nun eine abgemessene Menge Silberlösung zu, etwas mehr als nöthig, um alles Chlor zu fällen und läßt dann, ohne das Chlorsilber abzufiltriren oder auch nur durch Schütteln oder Kochen sein Zusammenballen zu bewirken, sofort aus einer Bürette die Rhodanlösung zutropfen, indem man durch fortwährendes Umschwenken für rasche Vermischung der eingefallenen Tropfen mit der übrigen Flüssigkeit Sorge trägt. Sobald die Flüssigkeit eine lichtgelbbräunliche Farbe angenommen hat, welche nach dem Umschwenken bei ruhigem Stehen der Mischung sich etwa 10 Minuten bleibend erhält, ist alles Silber ausgefällt und die Flüssigkeit enthält auch keine erkennbare Spur von Chlor in Lösung.

Die Anzahl der zugesetzten Cubikcentimeter Silberlösung, vermindert um die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Rhodanlösung und multiplicirt mit 0,00355, giebt die Menge des vorhandenen Chlors in Grammen an.

Der Umstand, daß eine Vermehrung des Reagens keine Steigerung der Erscheinung hervorbringt, an welcher das Ende der Reaction erkannt wird, benimmt der Methode die über-

raschende Eleganz und die unbedingte Sicherheit, durch welche sonst die Silberbestimmung mittelst Rhodanlösung sich auszeichnet. Trotzdem ist aber das Verfahren auch hier nicht weniger genau und zuverlässig, nur erfordert das richtige Auffassen der Enderscheinung eine gewisse Uebung. Man kann sich diese Uebung bei einer einzigen Probe erwerben, ohne die Genauigkeit des Resultats zu gefährden, indem man beim Zurücktitriren des Silbers zuerst weit über das Ziel hinausgeht und die Rhodanlösung bis zur entschiedenen, auch beim Schütteln bleibenden Röthung zusetzt, dann mit Silberlösung tropfenweise wieder bis zu vollkommen milchweiß zurückgeht und jetzt vorsichtig wieder Rhodanlösung zugiebt, bis zur ersten, nach dem Umschwenken bleibenden Färbung. Dieses Hin- und Hergehen wiederholt man so oft, bis mehrere auf einander folgende Einstellungen genau das gleiche Resultat geben. Hat man sich so die nöthige Uebung erworben, so bietet das neue Verfahren, wie aus den nachstehenden Belegen hervorgeht, eine derartige Sicherheit und Genauigkeit, dafs es selbst den Anforderungen, die man an Methoden für Atomgewichtsbestimmungen stellt, genügen dürfte.

1 CC. Rhodanlösung entspricht 1 CC. Silberlösung.

1 CC. Silberlösung entspricht 0,00585 Chlornatrium, 0,00355 Chlor.

	Angewendet		Gebraucht	Gefunden			Berechnet
	Chlor- natrium Grm.	Silber- lösung CC.	Rhodan- lösung CC.	Chlor- natrium Grm.	Chlor Grm.	Chlor pC.	Chlor pC.
1.	0,3277	60	4,0	0,3276	0,1988	60,67	60,68
2.	0,3639	70	7,9	0,3633	0,2204	60,58	—
3.	0,2616	60	15,4	0,2609	0,1583	60,52	—
4.	0,2733	60	13,3	0,2732	0,1658	60,66	—
5.	0,5013	90,9	5,5	0,4996	0,3032	60,47	—
6.	0,3150	60	6,1	0,3153	0,1913	60,73	—
7.	0,3579	70	8,9	0,3574	0,2169	60,63	—
8.	0,3054	60	7,8	0,3054	0,1853	60,68	—

	Angewendet		Gebraucht	Gefunden			Berechnet
	Chlor- natrium Grm.	Silber- lösung CC.	Rhodan- lösung CC.	Chlor- natrium Grm.	Chlor Grm.	Chlor pC.	Chlor pC.
9.	0,3379	60	2,2	0,3381	0,2052	60,72	—
10.	0,3902	70	3,3	0,3902	0,2368	60,68	—
11.	0,2006	50	15,55	0,2015	0,1223	60,96	—
12.	0,5112	100	12,6	0,5113	0,3103	60,69	—
13.	0,2166	50	13,0	0,2164	0,1313	60,64	—

Ich habe so viele Bestimmungen ausgeführt, um bei der etwas heikeln Natur der Enderscheinung mich selbst von der Sicherheit des Verfahrens zu überzeugen. Damit jede Selbsttäuschung ausgeschlossen sei, habe ich für die Versuche 1 bis 10 die Proben hintereinander abgewogen. Die Substanz, höchst sorgfältig gereinigtes, zuletzt mit Chlorwasserstoff gefälltes, vollkommen trockenes Kochsalz war aus dem Wägerohr in Kochflaschen geschüttet worden, welche mit der Nummer der Wägung signirt wurden, unter Beisetzung der auf Zehner von Cubikcentimetern abgerundeten Menge zuzusetzender Silberlösung. Sämmtliche Proben habe ich dann nach einander austitriert, wobei die Silberlösung aus Vollpipetten zugesetzt wurde. Erst nachdem für alle Proben die Resultate berechnet waren, wurden diese mit den Probegewichten verglichen. Ich bemerke noch, daß die Versuche ohne Auswahl und ohne Weglassung eines einzigen aus der ganzen Reihe aufgeführt sind. Die Versuche 11 bis 13 sind in gleicher Weise von H. R. Häffken, cand. pharm., ausgeführt.

Hat man es mit ganz unbekannten Mengen von Chlormetallen zu thun, so daß man nicht annähernd weiß, wie viel Silberlösung zuzusetzen ist, so giebt man zu der mit Eisenlösung und Salpetersäure versetzten Probe, während man allmählig aus einer Bürette die Silberlösung zusetzt, von Zeit zu Zeit einen Tropfen Rhodanlösung. So lange noch Chlor in Lösung ist, verschwindet die entstandene Röthung nur lang-

sam und allmählig, sobald die durch einen neuen Tropfen Rhodanlösung an der Einfallstelle entstehende Röthung beim Umschwenken augenblicklich verschwindet und die Flüssigkeit sofort rein milchweifs wird, ist man sicher einen Ueberschufs von Silber zugesetzt zu haben; man beendet nun die Titrirung wie oben angegeben. Versuch 5 obiger Tabelle ist in dieser Weise ausgeführt, da wegen eines Versehens die Menge der mit der Vollpipette zugelassenen Silberlösung zur völligen Ausfällung des Silbers nicht hinreichte. Bei sehr kleinen Mengen von Chlor genügt es, im Anfang 3 bis 4 Tropfen Rhodanlösung zuzusetzen; wenn dann die Färbung verschwunden ist, hat man Silberüberschufs. Bei gröfseren Mengen von Chlormetall verschwindet dagegen die durch den anfänglichen Zusatz einiger Tropfen Rhodanlösung hervorgerufene Färbung lange bevor alles Chlor gefällt ist. Selbstverständlich mufs die Menge der anfänglich oder während des Silberzusatzes zugegebenen Menge von Rhodanlösung gleichfalls von der Silberlösung in Abzug gebracht werden, man läfst daher die Rhodanlösung aus derselben Bürette zufliefsen, mit welcher man schliesslich austitriert; da es gleichgültig ist, welcher Antheil zuerst, welcher später zugesetzt wurde, braucht man nur den Anfangsstand der Flüssigkeit in der Bürette zu merken.

Wenn man, wie Drechsel *), anrät, das Chlorsilber erst abfiltrirt und auswäscht, um das Silber im Filtrat mit Rhodanlösung zu titriren, so ist allerdings die Endreaction ohne Sorgfalt und Uebung sofort deutlich zu erkennen. Ich sehe jedoch dann kaum einen Gewinn in dem ganzen Verfahren. Habe ich das Chlorsilber erst einmal abfiltrirt und

*) Journal für praktische Chemie [2] **15**, 191. Zu den Versuchen Drechsel's bemerke ich, dafs meine Versuche über das Verhalten der Halogensilberverbindungen zu Schwefelcyanammonium, überhaupt meine ganze Untersuchung über die Bestimmung der Halogene, schon Ostern 1876 beendet waren.

ausgewaschen, so ist dasselbe auch zu trocknen und zu wägen kaum umständlicher, als im Filtrat das Silber zu titriren. Verwendet man, ohne das Chlorsilber auszuwaschen, einen aliquoten Theil des Filtrats zur Titrirung des Silbers, so hat man allerdings den Vortheil der deutlicheren Endreaction bei nicht allzugroßer Umständlichkeit, man verzichtet aber damit auf die eminente Genauigkeit des Verfahrens, da die unvermeidlichen Fehler im Verhältniß des zur Titration verwendeten Antheils zu dem Gesamtvolum der Flüssigkeit wachsen müssen; überdem kann man dann nicht gut die Rhodanlösung als Indicator für die vollständige Ausfällung des Chlors benutzen. Titrimethoden bieten, abgesehen von einzelnen Fällen, in welchen die gewichtsanalytischen Methoden unsicher oder sehr umständlich sind, überhaupt nur demjenigen den vollen Vortheil, der die gleiche Bestimmung häufig auszuführen hat; ich kann daher darin, daß meine Methode eine gewisse Uebung in der Erkennung der Endreaction voraussetzt, einen Nachtheil nicht erkennen. Ich habe dieselbe im Laboratorium vielfach anwenden lassen; sie bot immer im Anfang einige Schwierigkeit, sobald aber die Schüler die nöthige Uebung erworben hatten, erhielten sie mit vollster Sicherheit Resultate, wie sie von gleicher Genauigkeit mit kaum einer anderen Methode erzielt werden; namentlich die sonst sehr schöne Methode von Mohr mit chromsaurem Kali als Indicator steht an Genauigkeit entschieden weit zurück hinter der meinigen, welche noch den weiteren nicht zu unterschätzenden Vorzug hat, daß sie in saurer Flüssigkeit ausgeführt wird und daher von viel allgemeinerer Anwendbarkeit ist als das Mohr'sche Verfahren, da dieses nur für neutrale Lösungen gebraucht werden kann.

Brom.

Eine verdünnte Eisenalaunlösung, welche mit etwas Salpetersäure versetzt und durch einen Tropfen Zehntelrhodan-

lösung röthlich gefärbt ist, wird durch gefälltes reines Bromsilber auch bei anhaltendem Schütteln nicht vollständig entfärbt, die Flüssigkeit behält immer den lichtbräunlichen Farbenton, welcher die Endreaction bei der Silberbestimmung mit Rhodanlösung kennzeichnet. Es könnte hiernach scheinen, als ob das Bromsilber durch Schwefelcyanwasserstoff nicht zersetzt würde. Dem ist jedoch nicht so. Schüttelt man Bromsilber mit einer verdünnten salpetersauren Lösung von Schwefelcyanammonium, filtrirt und wäscht aus, so giebt der Rückstand beim Uebergießen mit Eisenoxydlösung und Salzsäure einen Gehalt an Schwefelcyansilber zu erkennen; beim Erwärmen mit Schwefelsäure löst er sich jedoch nur zum kleinen Theil auf. Bromsilber wird mithin durch Schwefelcyanwasserstoffsäure erheblich schwieriger zersetzt, als Chlorsilber.

Diese Verschiedenheit im Verhalten des Chlor- und Bromsilbers hätte möglicher Weise für das noch ungelöste Problem der Scheidung von Chlor und Brom Bedeutung gewinnen können, es wurde daher der Betrag der Zersetzung unter verschiedenen Bedingungen bestimmt.

1) Bromsilber, aus einer abgemessenen Menge Silberlösung durch Bromkalium gefällt, mit einem kleinen Ueberschuß von Bromkalium einige Zeit digerirt und danach ausgewaschen, wurde mit etwa 50 CC. Wasser, etwas Schwefelsäure und einer zur vollständigen Umsetzung mehr als hinreichenden Menge Rhodanlösung 10 Minuten geschüttelt; die Flüssigkeit wurde dann abgesogen und der Rückstand noch zweimal in gleicher Weise behandelt.

2) Bromsilber, dargestellt wie oben, wurde mit 50 CC. Wasser, überschüssiger Rhodanlösung und 10 CC. Ammoniakflüssigkeit unter öfterem Schütteln einige Stunden kalt digerirt; dann wurde mit Salpetersäure sauer gemacht.

In beiden Fällen wurde das unlösliche Silbersalz zuletzt

abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und sammt Filterasche im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure vier Stunden bei 200° erhitzt. Der Inhalt der Röhren wurde mit Wasser verdünnt, längere Zeit gekocht, nach dem Erkalten mit Eisensalz versetzt und endlich die Menge des in Lösung gegangenen Silbers mit Rhodanlösung bestimmt.

Zu beiden Versuchen war das Bromsilber aus 22,7 CC. Zehntelnormal-Silberlösung in Arbeit genommen worden. Zur Titrirung wurden gebraucht :

1. 6,1 2. 6,25 CC. Rhodanlösung ;

es war also in beiden Fällen nahezu die gleiche Menge, 27 pC. des Bromsilbers, in Schwefelcyansilber umgewandelt ; ein Betrag viel zu groß für eine auch nur annähernde Scheidung der beiden Halogene.

Die Umsetzung des Bromsilbers mit Schwefelcyanwasserstoffsäure geht so langsam und bei dem minimalen Ueberschuss von Rhodanlösung, welcher zur Erzeugung der Endreaction bei der Silberbestimmung erforderlich ist, in so geringem Betrag vor sich, daß sie für die Bestimmung des Broms nicht die mindeste Schwierigkeit verursacht. Die Endreaction ist hier viel leichter als bei der Chlorbestimmung aufzufassen und es bedarf dazu kaum der vorherigen Einübung.

Die verdünnte Lösung des Brommetalls wird mit 5 CC. Eisenlösung und etwas Salpetersäure versetzt und mit einigen Tropfen Rhodanlösung stark gefärbt. Man läßt dann aus der Bürette die Silberlösung zufließen bis zur völligen Entfärbung und beendet die Titrirung wieder mit Rhodanlösung, von welcher man so lange zugiebt, bis die Flüssigkeit eine deutliche und beim Schütteln nicht verschwindende, übrigens möglichst schwache lichtbräunliche Färbung angenommen hat. Die Anzahl der Cubikcentimeter zugesetzter Silberlösung, vermindert um die der verbrauchten Rhodanlösung, multiplicirt

mit 0,0080, giebt das Gewicht des vorhandenen Broms in Grammen an. Bei einiger Uebung kann man den ersten Zusatz der Rhodanlösung entbehren, da der Punkt der vollständigen Ausfällung des Broms an der eintretenden Klärung der Flüssigkeit ohnehin leicht zu erkennen ist.

1 CC. Rhodanlösung entspricht 1 CC. Silberlösung.

1 CC. Silberlösung entspricht 0,008 Grm. Brom, 0,01191 Grm. Bromkalium, 0,0136 Grm. Bromcadmium.

	Abgewogen Bromkalium	Silber- lösung	Rhodan- lösung	Gefunden			Berechnet
				BrK	Br	Br	
	Grm.	CC.	CC.	Grm.	Grm.	pC.	pC.
1.	0,3689	31,6	0,6	0,3692	0,248	67,22	67,17
2.	0,5533	46,8	0,2	0,5550	0,3728	67,37	—
3.	0,6318	60	6,8	0,6336	0,4526	67,37	—
4.	0,5557	46,8	0,1	0,5562	0,3736	67,23	—
5.	0,6734	60	3,3	0,6753	0,4536	67,36	—
6.	0,2206	25	6,38	0,2218	0,1489	67,52	—
7.	0,2117	25	7,20	0,2120	0,1424	67,21	—
Bromcadmium geschmolzen :							
8.	0,8279	61,0	0,25	0,8262	0,4860	58,70	58,82
9.	0,7524	56,2	0,90	0,7521	0,4424	58,78	—
Bromcadmium sublimirt :							
10.	0,1391	10,4	0,13	0,1397	0,0822	59,06	—
Bromcadmium geschmolzen :							
11.	0,1955	25	10,60	0,1958	0,1152	58,92	—
12.	0,2996	25	2,95	0,2999	0,1764	58,88	—
13.	0,2456	25	6,95	0,2455	0,1444	58,79	—

Jod.

Obwohl das Jodsilber von Schwefelcyanammonium nicht im Mindesten zersetzt wird, weder in saurer noch in ammoniakalischer Flüssigkeit, erhält man doch bei der Titrirung des Jods in Jodmetallen, wenn man so verfährt wie für die Bestimmung des Broms angegeben, keine übereinstimmenden Resultate; man findet den Jodgehalt bald zu hoch, bald zu niedrig. Diefs kommt nicht etwa daher, dafs bei Zusatz von Eisensalz und Salpetersäure zu der Lösung des Jodmetalls

Jod in Freiheit gesetzt wird, denn es macht gar keinen Unterschied, ob man das Eisensalz vor oder nach der Silberlösung zufügt. Die Ursache dieser Schwankungen ist vielmehr in dem Umstand zu suchen, daß das ausfallende Jodsilber je nach den Umständen Jodkalium oder salpetersaures Silber oder beide mit niederreißt, welche dann nur sehr langsam und allmähig mit Silber- oder Rhodanlösung in Wechselwirkung treten. Durchaus übereinstimmende und verlässige Resultate werden erhalten, wenn man in folgender Weise verfährt:

Man löst das Jodmetall in der zwei- bis dreihundertfachen Menge Wasser auf, zweckmäfsig in einem Glas mit gut eingeriebenem Stopfen, und läßt aus einer Bürette die Zehntel-Silberlösung zufließen. Anfangs scheidet sich das Jodsilber in so fein zertheiltem Zustand aus, daß die Flüssigkeit das Aussehen einer gelblichweissen Milch annimmt. So lange noch Jod in Lösung ist, behält das Jodsilber diesen Zustand milchiger Zertheilung und auch durch anhaltendes Schütteln gelingt es nicht die Flüssigkeit zu klären. Erst wenn bei allmählichem Zusatz der Silberlösung alles Jod gefällt ist, ballt sich der Niederschlag flockig zusammen. Sobald endlich ein minimaler Ueberschufs von Silberlösung zugefügt wurde, scheint die Flüssigkeit zu gerinnen und schon nach kurzem Schütteln oder auch nur mehrmaligem Umschwenken scheidet sich dann das flockige Jodsilber von der fast wasserklaren Flüssigkeit. An diesem Gerinnen erkennt man mit Leichtigkeit die beendigte Ausfällung, man giebt nun noch $\frac{1}{10}$ bis $\frac{2}{10}$ CC. Silberlösung zu, setzt den Stopfen auf und schüttelt mehrere Minuten lang. Hierdurch wird das von dem Jodsilber etwa mit niedergerissene Jodmetall vollständig in Jodsilber verwandelt. Nunmehr setzt man 5 CC. Eisenlösung nebst etwas Salpetersäure zu und läßt aus der Bürette Rhodanlösung eintropfen, bis die Flüssigkeit sehr deutlich gefärbt ist. Beim

Schütteln verschwindet diese Färbung wieder, indem jetzt das vom Jodsilber zurückgehaltene Silbernitrat auf das Rhodansalz einwirkt. Man fährt fort abwechselnd kleine Mengen Rhodanlösung einzutropfen und tüchtig zu schütteln, bis die Flüssigkeit eine bei anhaltendem Schütteln nicht mehr verschwindende, möglichst schwache Färbung angenommen hat. Rascher und mit gleicher Genauigkeit erreicht man das Ziel, wenn man nach dem anhaltenden Schütteln mit überschüssiger Silberlösung ohne Weiteres soviel Rhodanlösung zufließen läßt, daß die Flüssigkeit dunkelroth gefärbt ist, wiederum tüchtig schüttelt, und dann mit Silberlösung auf farblos oder fast farblos zurückgeht. Man kann die Titration auch mit Rhodanlösung beenden, indem man nach der Entfärbung durch Silber wieder Rhodanlösung bis zu möglichst schwacher Färbung zugiebt. Ob man mit Silberlösung auf farblos oder mit Rhodanlösung auf schwache Färbung aus- titirt, macht kaum einen Unterschied; die Differenz beträgt etwa 0,2 CC. Hundertelnormallösung, was 0,254 Mgrm. Jod entspricht. Uebrigens gelingt es bei einiger Uebung leicht, in beiden Fällen mit gleicher Färbung und gleichem Resultat zu endigen. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung vermindert um die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Rhodanlösung, multiplicirt mit 0,0127, ergiebt die Menge des Jods in Grammen. Die Resultate, welche man in dieser Weise erhält, sind von überraschender Genauigkeit und Constanz. So wurden z. B. zur Titration einer Jodkaliumlösung gebraucht (bei Beendigung des Versuchs mit Hundertelnormal-Rhodanlösung) :

für je 50 CC. mit der gleichen Pipette gemessen

1. 30,96 2. 30,95 3. 30,97 CC. Silberlösung;

für je 50 CC. mit einer anderen Pipette abgemessen

4. 31,03 5. 31,01 6. 31,04 CC. Silberlösung.

1 CC. Silberlösung entspricht 0,0127 Grm. Jod, 0,01661 Grm. Jodkalium.

1 CC. Rhodanlösung entspricht 0,1 CC. Silberlösung.

	Angewendet Jodkalium	Silber- lösung	Rhodanl. ($\frac{1}{100}$)	Gefunden			Berechnet
				JK	J	J	
	Grm.	CC.	CC.	Grm.	Grm.	pC.	pC.
1.	0,9808	61,0	19,9	0,9802	0,7494	76,41	76,45
2.	1,1337	70,0	17,5	1,1336	0,8668	76,45	—
3.	0,6288	40,0	22,2	0,6275	0,4798	76,30	—
		Silber Grm.					
4.	2,3567	1,6555	11,4	2,3566	1,8020	76,46	—

Bei Versuch 4 war das Jod nicht durch die titrirte Silberlösung, sondern durch die Auflösung einer abgewogenen Menge reinen Silbers ausgefällt worden.

Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen.

Raschheit der Ausführung und Verlässigkeit der Resultate machen das vorstehend beschriebene Verfahren ganz besonders geeignet für die Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen.

In welcher Weise dabei die organische Substanz zerstört und das Halogen in eine unorganische Verbindung übergeführt wird, ist im Wesentlichen gleichgültig, vorausgesetzt nur, daß ein Verlust von Halogen ausgeschlossen ist.

Will man sich des Carius'schen Verfahrens bedienen, so erhitzt man die Substanz mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr unter Zusatz einer bekannten Menge von salpetersaurem Silber, welche mehr als hinreicht alles Halogen zu binden und titirt den Silberüberschuß mit Rhodanlösung. Statt als Nitrat kann man das Silber auch, und es ist dies im Allgemeinen verlässiger, als Metall abwägen. Man bringt das abgewogene Silber in das Rohr, setzt etwas Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht zu und stellt das Rohr in kochendes Wasser ein. Wenn das Silber gelöst ist, setzt man mehr Salpetersäure zu, je nach der Natur der Substanz concentrirte oder verdünnte, läßt dann das Röhrchen mit der Substanz im Rohr hinabgleiten, so daß es auf der Flüssigkeit

schwimmt und schmilzt zu. Wenn die Zersetzung beendet und das Rohr erkaltet ist, entleert man dessen Inhalt, Flüssigkeit und Niederschlag, in eine Kochflasche, wäscht das Rohr mit Wasser nach und verdünnt noch weiter auf 400 bis 500 CC. Man erhitzt jetzt zum Sieden, das man längere Zeit, mindestens eine Stunde, anhalten läßt. Nach dem Erkalten wird Eisenlösung zugesetzt und titriert.

Chloralhydrat.

Substanz		1.		2.	
		Grm.			
Substanz	Grm.	0,1921	—	0,2406	—
Salpetersaures Silber	Grm.	—	1,1031	—	1,0680
Rhodanlösung	CC.	29,75	—	19,1	—
Entsprechend NO_3Ag	Grm.	—	0,5057	—	0,3247
Zur Bindung des Chlors NO_3Ag	Grm.	—	0,5974	—	0,7433
Entsprechend Chlor	Grm.	0,1247	—	0,1552	—

Chlor	Berechnet Chlor 64,4	Gefunden	
		1.	2.
		64,9	64,5.

Jodoform.

Substanz		1.		2.	
		Grm.			
Substanz	Grm.	0,6051	—	0,5499	—
Salpetersaures Silber	Grm.	—	1,1478	—	1,5420
Rhodanlösung	CC.	20,9	—	48,4	—
Entsprechend NO_3Ag	Grm.	—	0,3553	—	0,8228
Zur Bindung des Jods NO_3Ag	Grm.	—	0,7925	—	0,7192
Entsprechend Jod	Grm.	0,592	—	0,5373	—

Jod	Berechnet CHJ_3 96,7	Gefunden	
		1.	2.
		97,8	97,7.

Das Carius'sche Verfahren ist übrigens für die Anwendung dieser maßanalytischen Restmethode nicht recht geeignet. Die unter starkem Druck entweichenden Gase reißen leicht etwas Flüssigkeit mit und es bedarf großer Vorsicht, um beim Oeffnen des Rohrs einen Verlust an Flüs-

sigkeit zu vermeiden, welcher eine scheinbare Erhöhung des Halogengehalts bedingen würde; jedenfalls ist es leichter, den Niederschlag ohne allen Verlust zu sammeln, als die Flüssigkeit. Eine weitere Schwierigkeit liegt in dem eigenthümlichen Zustand, welchen die Halogenverbindungen des Silbers bei der hier in Anwendung kommenden hohen Temperatur annehmen; in dem außerordentlich dichten Zustand halten sie nicht unerhebliche Antheile von salpetersaurem Silber mit großer Hartnäckigkeit zurück; durch bloßes Auswaschen kann man das salpetersaure Silber nicht vollständig entfernen, mag man noch so lange waschen, das Waschwasser wird immer durch Kochsalzlösung getrübt, nur durch längeres und wiederholtes Auskochen mit viel Wasser gelingt es, die letzten Reste von salpetersaurem Silber in Lösung zu bringen. Der folgende Versuch zeigt, daß dieses Verhalten sehr beträchtliche Fehler verursachen kann.

1,0250 Grm. Chlornatrium, in Wasser gelöst, wurde mit 3,9672 Grm. salpetersaurem Silber und 10 CC. Salpetersäure (1,2 spec. Gewicht) im zugeschmolzenen Rohr drei Stunden bei 200° erhitzt. Der Inhalt des Rohrs wurde in eine Kochflasche entleert, das Rohr mit Wasser nachgewaschen und die Flüssigkeit einmal aufgeköcht. Nach dem Erkalten wurde mit Rhodanlösung titirt.

Gebraucht 56,2 CC., entsprechend 0,9554 NO_3Ag .

Die Lösung wurde rasch und möglichst vollständig von dem Niederschlag abgesogen und letzterer mit etwa $\frac{1}{2}$ Liter Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht. Es ging abermals Silber in Lösung, dessen Menge wieder durch Titiren mit Rhodanlösung bestimmt wurde:

Gebraucht 0,75 CC., entsprechend 0,01275 NO_3Ag .

Es war aber noch nicht alles lösliche Silber ausgezogen worden, wie aus dem Vergleich der gefundenen und angewendeten Silbermenge ersichtlich ist:

NO_3Ag für 56,2 CC. Rhodanlösung	. .	0,9554 Grm.
" " 0,75 "	. .	0,0127
" " 1,0250 NaCl berechnet	. .	2,9768
" " in Summe	. .	3,9449
" angewendet		3,9672
Differenz	. .	0,0223

Endlich habe ich an dem Carius'schen Verfahren überhaupt auszusetzen, daß in der Regel jedes Merkmal mangelt, an welchem man ersehen könnte, ob die Oxydation vollendet ist oder nicht.

Zerstört man die organische Substanz zum Zweck der Halogenbestimmung nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Glühen mit Kalk, so ist die Art der Anwendung der mafsanalytischen Bestimmung mittelst Silber- und Rhodanlösung so selbstverständlich, daß ich von einer näheren Beschreibung glaube Umgang nehmen zu sollen. Mafsanalytische Bestimmungen dieser Art, welche die Brauchbarkeit des Verfahrens genügend belegen, hat Br ü g e l m a n n (Zeitschrift für analytische Chemie **16**, 1) mitgetheilt. Derselbe wendet statt des Kalks Natronkalk an.

Völlig frei von Chlor sind kohlensaures Natron und Salpeter sehr viel leichter zu beschaffen als Kalk und Aetznatron. Seit Berzelius bedient man sich allgemein dieser Salze zur Verbrennung der organischen Substanz, wenn es sich um die Bestimmung von Phosphor, Schwefel, Arsen u. s. w. in organischen Verbindungen handelt. Mein Assistent, Herr W. F e e z, hatte den glücklichen Gedanken, diese Salze auch für die Verbrennung zum Zweck der Halogenbestimmung in Anwendung zu bringen. Das Verfahren, welches derselbe in Gemeinschaft mit Dr. C. S c h r a u b e und Dr. J. B. B u r k h a r d t, Assistenten des Prof. B a e y e r, ausarbeitete, ist folgendes :

Die Substanz wird mit etwa dem vierzigfachen ihres Gewichts einer vollkommen trockenen Mischung von 1 Th. kohlensaurem Natron und 2 Th. Salpeter innig gemischt, im bedeckten Porcellantiegel langsam erhitzt. Die Verbrennung geht allmählig vor sich. Zuletzt erhitzt man zum ruhigen Schmelzen und läßt im bedeckten Tiegel erkalten. Der Schmelzkuchen springt beim Erkalten freiwillig von der Tiegelwand ab; man löst ihn in Wasser auf, wäscht den Tiegel

mit heissem Wasser aus, setzt mit der Pipette eine abgemessene Menge Silberlösung zu, welche mehr als hinreicht, um alles möglicherweise vorhandene Halogen zu binden, macht mit Salpetersäure sauer und läßt auf dem Wasserbad stehen, bis alle salpetrige Säure entwichen ist. Nach dem Erkalten bestimmt man durch Zurücktittiren mit Rhodanlösung den Silberüberschuß.

Monochloressigsäure ergab in dieser Weise 37,2 und 37,3 pC. Chlor statt 37,4, Dibromoxyanthrachinon (angewendet 0,094 Grm.) 42,36 pC. Brom statt 41,88. Ebenso ließen sich Eosinderivate, sowie gebromte Derivate des Phenolphthaleins ohne Bromverlust verbrennen.

Leichter flüchtige Substanzen werden mittelst desselben Gemisches in der Röhre verbrannt. In ein etwa 20 CM. langes und möglichst enges Verbrennungsrohr, welches am einen Ende zugeschmolzen ist, bringt man eine etwa 3 CM. lange Schicht des Salzgemisches; dieses muß vollkommen wasserfrei sein. Man giebt dann die Substanz aus dem Wägeröhrchen auf das Salzgemisch, spült mit etwas Salzgemisch nach, vertheilt mit dem Mischdraht und füllt endlich das Rohr bis zu $\frac{2}{3}$ mit trockenem Salpeter. So vorbereitet wird das Rohr auf einen schräg stehenden Verbrennungsofen gelegt, so daß seine Achse mit der horizontalen einen Winkel von etwa 30° bildet. Man erhitzt nun zuerst die Salpeterschicht zum Schmelzen und darüber hinaus möglichst stark und fährt mit dem Erhitzen von dem offenen Ende nach dem geschlossenen hin allmählig vorschreitend fort. Sobald das Schmelzen zu der Mischung der Substanz mit dem Sodasalpetergemisch vorgerückt ist, beginnt die Verbrennung der meist schon angekohlten Substanz. Die Dämpfe durch den überhitzten Salpeter streichend verbrennen in kleinen Verpuffungen noch vollends, während das Halogen von den Basen zurückgehalten wird. Die Verbrennung ist beendet,

sobald keine Kohlepartikelchen mehr sichtbar sind und der Inhalt des Rohrs vollkommen flüssig geworden ist. Das etwas abgekühlte Rohr bringt man in ein Becherglas mit kaltem Wasser, wo es in kleine Stücke zerspringt. Nach erfolgter Auflösung der Schmelze setzt man Silberlösung zu, macht mit Salpetersäure sauer, verjagt die salpetrige Säure und titriert nach Zusatz von Eisensalz mit Rhodanlösung. Folgende Bestimmungen sind von Dr. Burkhardt in dieser Weise ausgeführt worden:

Substanz	Grm.	Br gef.	Br ber.
Tetrabromdiimidophenolphthaleïn	0,1096	50,36 pC.	50,63 pC.
Tetracetyltetrabromdiimidophenolphthaleïn	0,1151	40,30 "	40,00 "
Dibromdinitrodiimidophenolphthaleïn	0,074	28,1 "	28,3 "
Tetrabromdioxybenzophenon	0,0955	60,31 "	60,37 "

Ob sich das Verfahren auch zur Analyse von flüssigen und von leichtflüchtigen Substanzen eignet, muß durch weitere Versuche erprobt werden.

Erkennung und Bestimmung der Halogene neben Schwefelcyanverbindungen.

Um die Halogene in der Form von Silberverbindungen neben Schwefelcyanverbindungen zu erkennen und abzuscheiden, muß man das Schwefelcyan zerstören.

Schwefelcyansilber wird, wie oben erwähnt, durch concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen zersetzt und unter Beihülfe von etwas Salpetersäure leicht aufgelöst. Verdünnt man die Schwefelsäure mit ihrem halben Volum Wasser, so greift sie das Chlorsilber nicht an, während ihre Wirkung auf Schwefelcyansilber kaum vermindert wird. Handelt es sich daher, was wohl am häufigsten vorkommen wird, um Nachweis oder Bestimmung nur des Chlors neben Schwefelcyanverbindungen, so verfährt man zweckmäfsig in folgender Art.

Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Rhodanmetalls wird mit überschüssiger Silberlösung ausgefällt. Der abfiltrirte und trockengesaugte Niederschlag, den man nicht auszuwaschen braucht, wird sammt Filter in eine Kochflasche gebracht und mit reiner Schwefelsäure von der erwähnten Concentration übergossen. Wenn beim Erwärmen der Niederschlag schwarz und klumpig geworden ist, giebt man vorsichtig einige Tropfen Salpetersäure zu. Das Chlorsilber bleibt hierbei, wenn in erheblicher Menge vorhanden, grösstentheils ungelöst; war nur wenig Chlor zugegen, so kann vollständige Lösung eintreten, es scheidet sich dann erst beim Verdünnen mit Wasser Chlorsilber ab; dasselbe ist frei von Rhodansilber. Ein Verlust an Chlor findet hierbei nicht statt, wie folgende Versuche beweisen, welche gelegentlich der Untersuchung des Verhaltens von Chlorsilber gegen Rhodanammonium ausgeführt wurden.

1. 20 CC. Zehntelnormalkochsalzlösung wurden mit 20 CC. Zehntelnormalsilberlösung vermischt und Ammoniak zugesetzt bis zur Wiederauflösung des Niederschlags. Nach Zusatz von 40 CC. Rhodanlösung wurde mit Salpetersäure angesäuert und der entstandene Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit Silberlösung vollständig ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt und sammt Filter wie angegeben mit Schwefelsäure behandelt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das Chlorsilber abfiltrirt und gewichtsanalytisch bestimmt; erhalten 0,2853 AgCl, verlangt 0,287.
2. Ganz wie bei Versuch 1, nur wurde weniger Ammoniak zugesetzt als zur vollständigen Auflösung des Chlorsilbers erforderlich gewesen wäre; erhalten 0,2858 AgCl, verlangt 0,287.

Rhodanwasserstoffsäure wird durch Salpetersäure auch in sehr verdünnter Lösung bei der Wärme des Wasserbads vollständig oxydirt. War die Lösung genügend verdünnt, so findet hierbei eine Verflüchtigung von Chlor nicht statt. Will man sich dieses Verhaltens zur Nachweisung oder Bestimmung des Chlors bedienen, so löst man 2 bis 3 Grm. der Rhodan-

verbindung in 400 bis 500 CC. Wasser, erhitzt im Wasserbad und setzt in kleinen Antheilen Salpetersäure zu, so lange noch eine Wirkung zu bemerken ist. Man läßt die Mischung unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers auf dem Wasserbade stehen, bis eine Probe mit einer durch Salpetersäure entfärbten Eisenoxydlösung keine Reaction auf Rhodan mehr giebt. Man macht dann mit Ammoniak alkalisch und dampft in einer Schale auf dem Wasserbad etwa $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit ab. Die rückständige Flüssigkeit ist dann frei von Rhodan- und Cyanverbindungen und kann mit Silberlösung geprüft werden. Die nachstehenden Versuche sollten nur constatiren, daß hierbei keine merkliche Menge von Chlor entweicht.

Eine Mischung von 20 CC. Rhodan- und 20 CC. Kochsalzlösung, beide zehntelnormal mit 400 CC. Wasser verdünnt, wurde in der beschriebenen Weise behandelt. Das Chlor wurde sodann nach Zusatz von Eisenlösung und Salpetersäure mit Silber- und Rhodanlösung titirt.

	1.	2.	3.
Zugesetzt Silberlösung	25 CC.	25 CC.	25 CC.
Gebraucht Rhodanlösung	5,0 „	5,0 „	5,0 „
Verlangt Silberlösung	20 „	—	—

Handelt es sich darum, Spuren von Chlor nachzuweisen, so ist es besser, die mit Salpetersäure versetzte Lösung, die dann nicht so sehr verdünnt zu sein braucht, nur bis zum Aufhören der Gasentwicklung zu erhitzen. Man giebt dann einen Ueberschuß von reinem kohlensaurem Natron zu, verdampft in der Platinschale zur Trockne und glüht. Der Glührückstand wird in Wasser aufgelöst, mit Salpetersäure sauer gemacht und mit Silberlösung geprüft.

Hat man auch auf Brom- oder Jodverbindungen Rücksicht zu nehmen, so läßt sich das angegebene Verfahren nicht einschlagen, da bei der Oxydation mit Salpetersäure ein Verlust nicht zu vermeiden wäre. Auch die Behandlung der

Silbersalze mit Schwefelsäure ist in diesem Fall nicht anwendbar, denn Brom und Jodsilber erleiden beim Erwärmen mit Schwefelsäure von der erwähnten Concentration eine theilweise Zersetzung und zwar unter gleichen Umständen das Jodsilber in höherem Maße als das Bromsilber.

Frisch gefälltes gut ausgewaschenes Brom- oder Jodsilber wurde mit einer Mischung aus 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang bis nahe zum Sieden der Flüssigkeit erhitzt; dann wurde mit viel Wasser verdünnt, filtrirt und im Filtrat das gelöste Silber mit Rhodanlösung titirt.

Angewendet Bromsilber aus 22,7 CC. Zehntelsilberlösung mit überschüssigem Bromkalium gefällt; gebraucht Rhodanlösung 1,3 CC., entsprechend der Zersetzung von 5,7 pC. des Silbersalzes.

Angewendet Jodsilber aus 12,4 CC. Silberlösung; gebraucht 1,2 CC. Rhodanlösung, entsprechend der Zersetzung von 9,6 pC. des Silbersalzes.

Die Zahlen sind etwas zu hoch, da, wie erwähnt, bei Gegenwart von viel Schwefelsäure die Eisenrhodanidreaction erheblich an Empfindlichkeit verliert.

Um Brom oder Jod neben Schwefelcyanverbindungen nachzuweisen und zu bestimmen, zerstört man das Schwefelcyan besser nach der Methode von Carius, oder durch Schmelzen mit Salpeter und kohlensaurem Natron. Im ersteren Fall wird entweder direct das zu untersuchende Rhodansalz unter Zusatz von etwas salpetersaurem Silber, oder das durch Ausfällen mit Silberlösung erhaltene Gemenge der Silberverbindungen im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure drei bis vier Stunden gegen 160° erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser bleiben die Halogensilberverbindungen ungelöst zurück. Für das Schmelzen mit Salpeter ist zu beachten, daß die Reaction eine außerordentlich heftige ist; man muß daher sehr große Mengen von kohlensaurem Natron zusetzen, da sonst Verpuffung eintritt. Besser trägt man das Gemenge

allmählig in einen glühenden Tiegel ein, man hat dann zu berücksichtigen, daß alle Rhodanalkalisalze mit Begierde Feuchtigkeit anziehen. Um ein Spritzen beim Eintragen zu vermeiden, vermischt man die Rhodanverbindung mit dem 10- bis 15 fachen Gewicht trockenen kohlensauren Natrons und trägt das Gemenge, nachdem es durch gelindes Erhitzen im Porcellantiegel getrocknet und wieder zerrieben wurde, allmählig in 8 bis 10 Theile geschmolzenen Salpeter ein. Wenn der Salpeter stark genug erhitzt ist, findet die Verbrennung fast augenblicklich statt und man kann das Gemenge sehr rasch eintragen.

Scheidung von Chlor- und Jodsilber.

Chlorsilber wird, wie oben nachgewiesen, durch Behandlung mit Schwefelcyanammonium in ammoniakalischer Flüssigkeit leicht und vollständig in Schwefelcyansilber umgewandelt, während Jodsilber bei gleicher Behandlung unverändert bleibt. Diese Verschiedenheit läßt sich zur Scheidung der beiden Elemente, wenn dieselben in Form ihrer unlöslichen Silberverbindungen vorliegen, mit Vorthail benutzen. Die Scheidung ist eine vollständige, wie durch folgende Bestimmungen erwiesen wird.

Es wurden vermischt 20 CC. Zehntelnormalkochsalzlösung, 32 CC. Jodkaliumlösung enthaltend 0,2522 Jod, 50 CC. Wasser, 50 CC. Zehntelnormalsilberlösung. Die Mischung wurde mit Ammoniak stark alkalisch gemacht und mit 50 CC. Zehntelnormalrhodanlösung versetzt. Nach einstündiger Digestion bei gewöhnlicher Temperatur wurde mit Salpetersäure angesäuert, der Niederschlag abfiltrirt und vollständig ausgewaschen.

Das *Filtrat* wurde, wie im vorigen Abschnitt angegeben, in der Wärme mit Salpetersäure behandelt, nach vollendeter Oxydation ammoniakalisch gemacht und bis zum Verschwinden jeden Ammoniakgeruchs im Wasserbad eingedunstet. Alsdann wurde mit Silber- und Rhodanlösung der Chlorgehalt bestimmt:

	Silberlösung	Rhodanlösung	Chlor
1.	25 CC.	5,1	0,0706
2.	25 CC.	5,2	0,0703.

Der Rückstand getrocknet, sammt Filterasche mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr vier Stunden bei 160° erhitzt, gab :

	Jodsilber	Jod
1.	0,4673 Grm.	0,2525 Grm.
2.	0,4654 „	0,2515 „

	Angewendet	Gefunden	
		1.	2.
Chlor	0,071	0,0706	0,0703
Jod	0,2522	0,2525	0,2515.

Cyan.

Cyansilber wird von Schwefelcyanwasserstoffsäure zu rasch in Schwefelcyansilber umgewandelt, als dafs man gelöstes Silber bei Gegenwart von Cyansilber durch Rhodanlösung titrieren könnte. Filtrirt man jedoch das durch überschüssige Silberlösung aus einer gegebenen Menge verdünnter Blausäure niedergeschlagene Cyansilber ab, so steht nichts im Weg, in dem Filtrat oder einem Theil desselben den Silberüberschuß mit Rhodanlösung zu titrieren.

Das wichtigste Moment für die Erzielung übereinstimmender Resultate bei jeder Art der Gehaltsbestimmung in wässeriger Blausäure ist die Verhinderung der Verflüchtigung von Blausäure während der Operation. Die Blausäure ist auch in stark verdünnter Lösung viel flüchtiger als gewöhnlich angenommen wird. Zieht man mit der gleichen Pipette drei bis vier gleiche Proben einer wässerigen Blausäure, von der Verdünnung wie sie früher officinell war (zweiprocentig), läßt diese einzeln in Bechergläser einfließen und titrirt alsdann die Proben nacheinander so rasch als möglich, so wird man in der dritten Probe um nahezu $\frac{1}{2}$ pC. Cyanwasserstoff weniger finden als in der ersten; bei der vierten Probe ist der Verlust durch Verflüchtigung noch bedeutender und sogar die erste Probe giebt nicht genau den Gehalt

an, da die Zeit, welche zur Abmessung der anderen Proben nöthig war, genügte, einen gar nicht unbedeutenden Verlust zu verursachen. Eine Mischung, welche man nicht, ohne daß mehr oder weniger von ihrem wirksamen Bestandtheil durch Verflüchtigung verloren geht, aus einem Gefäße in das andere übergießen kann, ist unstreitig als officinelles Präparat nicht am Platz. Für die officinelle Blausäure war eine viel zu starke Concentration gewählt worden, was zur Folge hatte, daß eine Dispensirung des Präparats in der vorgeschriebenen Concentration fast unmöglich wurde und die Stärke der dispensirten Säure trotz gewissenhafter Prüfung eine Sache des Zufalls blieb. Man muß daher die Weglassung des Medicaments aus der neuen Pharmacopoe als eine Verbesserung gutheissen, wenn man auch darüber streiten kann, ob es nicht zweckmäßiger gewesen wäre, eine zehnfach verdünntere Blausäure an Stelle der früheren einzusetzen.

Bei der Gehaltsbestimmung vermeidet man jeden Verlust durch Verflüchtigung, wenn man die Blausäure aus der Pipette unmittelbar in die Silberlösung einfließen läßt. Weist man nicht, wie viel Silberlösung etwa nöthig, so ermittelt man dies durch einen Vorversuch. Man mißt mit der Pipette 10 CC. oder bei stärkerer Concentration 5 CC. der zu untersuchenden wässerigen Säure ab und läßt diese in 200 bis 300 CC. Wasser einfließen. Dann setzt man aus der Bürette Silberlösung zu, bis bei weiterem Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht. Die auf den nächst höheren Zehner abgerundete Menge von Silberlösung wird alsdann für die genaue Probe mit der Pipette in eine 300 CC.-Flasche eingemessen; man läßt dann 10 CC. Blausäure zufließen, schwenkt um, füllt bis zur Marke an, mischt, läßt etwas absetzen, filtrirt und bestimmt in 100 CC. des Filtrats nach Zusatz von 5 CC. Eisenlösung und etwas Salpetersäure den Silbergehalt mit Rhodanlösung; diese Bestimmung kann nochmals mit einem

zweiten 100 CC. des Filtrats wiederholt werden. Die Zahl der Cubikcentimeter Silberlösung abzüglich der mit drei multiplicirten Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Rhodanlösung multiplicirt mit 0,0027 giebt die Menge des Cyanwasserstoffs in Grammen.

Ich bin weit entfernt zu behaupten, daß dieß Verfahren einfacher oder genauer sei, als das Liebig'sche Verfahren zur Titrirung der Blausäure, im Gegentheil, die Filtration ist eine Complication und die Bestimmung im gebrochenen Filtrat schließt eine Vermehrung der Fehler ein. Wer jedoch die zur Bestimmung der Halogene gebrauchten Lösungen von Silber und Rhodanammonium vorrätig hat, wird sich, wenn er gelegentlich einmal den Gehalt einer wässerigen Blausäure oder eines Cyankaliums bestimmen will, nicht erst die für das Liebig'sche Verfahren nöthige Silberlösung darstellen.

Es scheint mir hier der Ort, meine Erfahrungen über das Liebig'sche Verfahren der Blausäuretitrirung anzuführen. Dieses Verfahren, welches bei richtiger Ausführung sich den genauesten und verlässigsten analytischen Methoden ebenbürtig zur Seite stellt, wird von den meisten neueren Lehrbüchern in keineswegs verbesserter Modification wiedergegeben, durchweg wird eine viel zu concentrirte Silberlösung vorgeschrieben. So soll nach Mohr *) eine Zehntelnormalsilberlösung zu dieser Bestimmung verwendet werden. Eine Silberlösung von dieser Concentration erzeugt in der auch sehr stark verdünnten alkalischen Blausäurelösung einen Niederschlag, welcher in dichten Flocken lange in der Flüssigkeit herumschwimmt und namentlich gegen Ende der Titrirung, wenn nur wenig unverbundenes Cyankalium mehr vorhanden, sich nur sehr langsam auflöst. Scharf übereinstimmende Resultate lassen sich mit einer Silberlösung von dieser Concentration nicht

*) Titrimethode, 4. Aufl., 1874, 382.

erhalten. Zweckmäßiger würde man eine Hundertelnormal-
 lösung anwenden und die Titration, wie es v. Liebig *)
 vorgeschlagen hat, mit der Wage vornehmen, da die gewöhn-
 lichen Büretten für die nöthigen Flüssigkeitsmengen zu klein
 sind. Ich bereite die Silberlösung für diese Blausäuretitrirung
 durch Auflösen von 2 Grm. Silber oder 3,148 Grm. frisch ge-
 schmolzenem reinem Höllenstein und Verdünnen auf 1000 Grm.
 Gesamtgewicht. 1 Grm. dieser Lösung entspricht 1 Mgrm.
 Cyanwasserstoff. Wendet man 10 CC. wässrige Blausäure
 an, so giebt die Zahl der verbrauchten Gramm Silberlösung
 den Cyanwasserstoffgehalt in 10000 Theilen an; nimmt man
 nur 5 CC. wässriger Säure, so erhält man den Procentge-
 halt, wenn die Zahl der verbrauchten Gramm Silberlösung mit
 0,02 multiplicirt wird. Da ein Auf oder Ab von 1 Grm. bei
 Anwendung von 5 CC. zur Probe nur ein plus oder minus
 von 0,02 pC. repräsentirt, so kann man die Bestimmung auf
 einer gewöhnlichen Apothekerwage, die $\frac{1}{4}$ Grm. mit einiger
 Verlässigkeit anzeigt, sicherer ausführen, als bei concentrir-
 teren Flüssigkeiten mit den feinsten Mefsinstrumenten. Zur
 Ausführung der Bestimmung misst man mit der Pipette 5 CC.
 der wässrigen Blausäure ab und läßt diese in einen etwa
 500 CC. fassenden Kolben einfließen, der 30 bis 40 Tropfen
 gewöhnliche Kali- oder Natronlauge und etwa 100 Grm. Was-
 ser enthält. Der Kolben mit Inhalt wird jetzt tarirt; dann
 setzt man unter fortwährendem Umschwenken die Silberlösung
 zu. Der beim Einfallen entstehende Niederschlag verschwindet
 augenblicklich wieder und zuletzt bleibt plötzlich eine Trübung
 stehen, die nicht aus Körnchen oder Flocken besteht, sondern
 durch die ganze Flüssigkeit vertheilt ist. Die Menge der zu-
 gesetzten Silberlösung ergiebt sich aus der Gewichtszunahme
 des Kolbens.

*) Ann. Chem. Pharm. 33, 102.

Je 5 CC. einer wässerigen Blausäure brauchten Silberlösung bis zur Trübung :

1. 104, 2. 103,5, 3. 103,5 Grm.

entsprechend einem Gehalt an wasserfreier Blausäure von

1. 2,08, 2. 2,07, 3. 2,07 pC.

10 CC. derselben wässerigen Blausäure liefs ich in 80 CC. Zehntelnormalsilberlösung einfließen und verdünnte auf 300 CC. Von dem Filtrat brauchten je 100 CC. bis zur Färbung Rhodanlösung :

1. 1,2 CC., 2. 1,25. Mittel 1,225 CC.,

zur Fällung des Cyans hatten mithin gedient :

$80 - 3 \times 1,225 = 76,325$ CC. Silberlösung,

welche multiplicirt mit 0,0027 ergeben 0,206; daraus berechnet sich der Gehalt an wasserfreier Blausäure zu 2,06 pC.

Kupferbestimmung.

Das Kupfer wird bekanntlich aus der Lösung seiner Oxydsalze bei Gegenwart energischer Reductionsmittel, wie schweflige Säure, phosphorige Säure, Eisenvitriol durch Rhodansalze gefällt. Der Niederschlag ist Kupferrhodanür von constanter Zusammensetzung. Diefs Verhalten der Kupfer-salze läfst sich zu einer maßanalytischen Bestimmung des Kupfers benutzen.

Wenn man der Kupferoxydsalzlösung ein Eisenoxydulsalz und sodann eine Lösung von Rhodanammonium zusetzt, so fällt Kupferrhodanür nieder. Das entstandene Eisenoxydsalz, sollte man denken, müßte nach der Ausfällung des Kupfers einen minimalen Ueberschuß von Rhodanammonium durch Bildung von rothem Eisenrhodanid zu erkennen geben. In dieser Weise das Kupfer direct zu titriren ist jedoch nicht möglich : das Eisenoxydsalz nämlich wirkt seinerseits wieder oxydirend auf das Kupferoxydulsalz, verhindert daher die völlige Fällung des Kupfers und es tritt die Röthung bereits ein, wenn noch eine erhebliche Menge von Kupfer in Lösung ist.

Aus einer nicht allzusauren Kupfersalzlösung, welche mit schwefliger Säure versetzt ist, wird das Kupfer durch Rhodanammonium vollständig gefällt; gelindes Erwärmen beschleunigt die Bildung und Abscheidung des Rhodanürs und die Fällung ist bei Ueberschufs von Rhodanammonium so vollständig, dafs die abfiltrirte Flüssigkeit, nach Zusatz von Salpetersalzsäure bis fast zur Trockne abgeraucht, mit Ammoniak oder Blutlaugensalz nicht mehr auf Kupfer reagirt. Es ist klar, man erfährt die Menge des vorhandenen Kupfers, wenn man dasselbe mit einer abgemessenen und überschüssigen Menge Rhodanlösung von bekanntem Gehalt ausfällt und alsdann bestimmt, wie viel Rhodansalz noch in Lösung ist. Durch eine titrirte Silberlösung, unter Zusatz von Eisenoxysalz und Salpetersäure ist diese Bestimmung sehr leicht und mit größter Genauigkeit auszuführen, da die Endreaction durch die schweflige Säure bei genügendem Zusatz von Eisenoxydlösung nicht im mindesten beeinträchtigt wird.

Zu dieser Bestimmung dienen die gleichen, genau auf einander eingestellten Silber- und Rhodanlösungen, wie sie für die Titrirung der Halogene angegeben wurden. Die schweflige Säure wird in gesättigter wässeriger Lösung angewendet.

Die Brauchbarkeit der Methode erprobte ich zuerst an reinem Kupfervitriol.

Die abgewogene Probe von Kupfervitriol wird in einem 300 CC.-Kölbchen in 40 bis 50 CC. Wasser gelöst; man erhitzt die Lösung zum Kochen, versetzt sie mit soviel schwefliger Säure, dafs sie stark danach riecht, und giebt dann titrirte Rhodanammoniumlösung zu, deren Menge man so bemifst, dafs sie mehr als hinreicht um alles Kupfer in Rhodanür zu verwandeln. Wenn die Lösung aufser Kupfer nur farblose Metallsalze enthält, welche auf Rhodanammonium

keine Einwirkung äußern, so entsteht bei Zusatz der Rhodanlösung an der Einfallstelle der Tropfen eine dunkel schmutzigrüne Färbung, welche durch Bildung von Kupferrhodanid hervorgerufen wird. Beim Umschwenken verschwindet diese Färbung sofort, während sich weißes Rhodanür ausscheidet. Wenn alles Kupfer in Rhodanür übergegangen ist, bemerkt man bei weiterem Zusatz von Rhodanlösung keinerlei Farbenänderung mehr. Man läßt also die Rhodanlösung aus einer Bürette in die mit schwefliger Säure versetzte heiße Kupferlösung einfließen, bis ein neuer Zusatz von Rhodanlösung keine Farbenänderung mehr hervorruft; um eines Ueberschusses von Rhodanammonium ganz sicher zu sein, giebt man dann noch 3 bis 4 CC. weiter zu und notirt die Gesamtmenge der zugesetzten Rhodanlösung. Weißt man bei-
läufig, wie viel Kupfer die Lösung enthält, so mißt man die Rhodanlösung, $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ mehr als zur Ausfällung nothwendig, mit einer Vollpipette ab und läßt sie auf einmal in die Kupferlösung einfließen. Die Mischung bleibt jetzt ruhig stehen, bis sie ganz kalt geworden ist; dann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, mischt und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben. Von dem Filtrat sticht man 100 CC. mit der Vollpipette in ein Becherglas ab, setzt 10 CC. Eisenlösung nebst etwas Salpetersäure zu und titirt nun entweder mit Silberlösung auf farblos, oder nach der Entfärbung durch einen kleinen Silberüberschuß mit Rhodanlösung auf schwach gefärbt, was namentlich bei Gegenwart gefärbter Metallsalze vorzuziehen ist. Die hierzu gebrauchte Rhodanlösung muß besonders gemessen werden, nicht gemeinsam mit der zur Fällung des Kupfers anfänglich zugesetzten Menge; da man davon nur wenig nöthig hat, läßt man sie zweckmäfsig aus einer engen in $\frac{1}{20}$ CC. getheilten Bürette oder Handpipette zu. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung nach

Abzug der zum Austitriren gebrauchten Rhodanlösung ist mit 3 zu multipliciren und von der anfänglich zugesetzten Menge Rhodanlösung abzuziehen. Der Rest giebt an, wie viel Cubikcentimeter Rhodanlösung zur Fällung des Kupfers gedient haben.

1 CC. Rhodanlösung entspricht 0,02494 Grm. Kupfervitriol oder 0,00634 Grm. Kupfer.

	Angewendet :		Volum	Zur	Silber-	Gefunden
	Kupfer-	Rhodan-	der	Titrirung	lösung	Kupfer-
	vitriol	lösung	Mischung			vitriol
1.	1,4964 Grm.	80 CC.	300 CC.	100 CC.	6,7 CC.	1,494 Grm.
				100 "	6,7 "	1,494 "
2.	0,4988 "	25 "	—	—	5,0 "	0,4988 "
3.	0,4988 "	25 "	—	—	5,04 "	0,4978 "
4.	1,0118 "	60 "	300 "	100 "	6,5 "	1,010 "
					6,5 "	1,010 "

Bei 2 und 3 wurde das Kupferrhodanür vollständig ausgewaschen und das Gesamtfiltrat zur Titrirung verwendet.

Metallisches Kupfer oder Kupferlegirungen löst man in Salpetersäure und raucht den Ueberschufs der Säure ab. Wird die Legirung von Salpetersäure leicht oxydirt, wie z. B. die Composition unserer Nickelmünzen, so kann man das Abrauchen der Säure ganz umgehen, wenn man die Salpetersäure bei der Auflösung allmählig zusetzt und einen größeren Ueberschufs vermeidet. Die salpetersaure Lösung wird mit chlorfreiem kohlensaurem Natron so weit neutralisirt, bis durch Abscheidung von basischem Kupfersalz eine bleibende Trübung entstanden ist; wenn nachher die schweflige Säure zugesetzt wird, löst sich dieser Niederschlag wieder auf. Man erhitzt nunmehr zum Kochen und verfährt des Weiteren genau so, wie bei der Analyse des Kupfervitriols beschrieben ist.

Bei Gegenwart von Eisen, welches ja in Kupferlegirungen fast nie fehlt, ist der Punkt der vollständigen Ausfällung des Kupfers an dem Ausbleiben einer Farbenänderung nicht

zu erkennen. Des vorhandenen Eisenoxyds wegen entsteht dann, auch wenn alles Kupfer ausgefällt ist, an der Einfallsstelle der Rhodanammioniumtropfen eine dunkle Färbung, welche beim Umschwenken durch die Wirkung der schwefligen Säure wieder verschwindet.

Das Kupferrhodanür setzt sich leicht ab; die überstehende Flüssigkeit wird zwar nicht ganz klar, ist aber nur wenig getrübt. Man gießt davon etwas in ein Reagirrohr, setzt einen Tropfen Rhodanlösung zu und erwärmt gelinde. War noch Kupfer in Lösung, so sieht man nach einigen Augenblicken weisse Wolken von Kupferrhodanür entstehen; war dagegen genügend Rhodanlösung zugesetzt, so vermehrt sich die schwache Trübung der Flüssigkeit nicht. Die Probe wird zu der Hauptmasse zurückgegossen und das Röhrchen mit wenig Wasser nachgewaschen. Man kann so leicht und ohne Verlust sich von der vollständigen Ausfällung des Kupfers überzeugen.

In der angegebenen Weise wurde in Nickelmünzen, Zehnpfennigstücken der hiesigen kgl. Münze der Kupfergehalt bestimmt. Bezüglich der Erkennung der Endreaction sei auf das verwiesen, was über die Silbertitrirung bei Gegenwart von Nickelsalzen bemerkt wurde.

7,6276 Grm. Nickelmünze wurde in Salpetersäure unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses aufgelöst und auf 1000 CC. verdünnt; von dieser Lösung nahm man je 100 CC. zu den nachstehenden Kupferbestimmungen.

Angewendet :		Volum		Gefunden	
Nickel-	Rhodan-	der	Zur	Silber-	Kupfer
münze	lösung	Mischung	Titrirung	lösung	Grm. pC.
1. 0,76276 Grm.	100 CC.	300 CC.	100 CC.	3,35	0,5703 74,8
			100 "	3,35	0,5703 74,8
2. 0,76276 "	100 "	300 "	100 "	3,20	0,5731 75,1
				3,35	0,5703 74,8
Die Gewichtsanalyse ergab					74,9

Die aufgeführten Kupferbestimmungen scheinen mir die Genauigkeit und Verlässigkeit der neuen Methode genügend zu belegen. Mit Kupfererzen und Hüttenproducten habe ich Versuche zwar noch nicht angestellt, ich zweifle jedoch nicht, daß auch bei diesen das neue Verfahren gute Resultate liefern und sich als sehr allgemein anwendbar erweisen wird, da eine Beeinträchtigung derselben durch die das Kupfer gewöhnlich begleitenden Stoffe a priori nicht zu erwarten steht. Nur die Anwesenheit der Halogene, des Silbers und des Quecksilbers würden seine Anwendung verhindern oder zu einer Modification desselben nöthigen; diese Elemente sind aber leicht auszuschiessen resp. gleichzeitig zu bestimmen. Die Anwendung meines Verfahrens setzt allerdings voraus, daß sich der zu untersuchende Körper ohne Beihülfe von Königswasser durch Salpetersäure lösen resp. aufschließen läßt; wo dies nicht der Fall ist, wird man der Behandlung mit Säure zweckmäßig eine Schmelzung mit Salpeter vorangehen lassen. Versuche über die Anwendbarkeit meines Verfahrens auf Erze und Hüttenproducte sollen sofort in Angriff genommen werden.

Ein Vergleich der neuen Methode mit den seither bekannten maßanalytischen Kupferbestimmungen muß sowohl bezüglich der Verlässigkeit der Resultate, als der Einfachheit und Raschheit der Ausführung, sowie endlich der Unabhängigkeit von den Begleitern des Kupfers und den zur Auflösung angewendeten Agentien durchaus zu Gunsten des neuen Verfahrens ausfallen, denn alle seitherigen Methoden sind theils unzuverlässig, theils leiden sie an anderen bedeutenden Mifsständen; fast alle setzen als Bedingung der Genauigkeit die vorherige Trennung des Kupfers von den meisten anderen Schwermetallen voraus. Es genügt, auf die Besprechung

dieser Methoden in den analytischen Lehrbüchern zu verweisen *).

Quecksilberbestimmung.

Bei Besprechung des Einflusses, welchen die Gegenwart des Quecksilbers auf die Silberbestimmung mit Rhodanlösung äußert, wurde bereits erwähnt, daß das salpetersaure Quecksilberoxyd sich gegen Rhodansalze ähnlich verhält wie salpetersaures Silber. Die blutrothe Lösung des Eisenrhodanids oder eine mit Eisenalaun versetzte Lösung von Rhodanammonium wird in der That durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd eben so rasch und vollständig entfärbt, wie durch eine Silberlösung. Während jedoch von der Silberlösung eine dem vorhandenen Rhodansalz genau äquivalente Menge zur Entfärbung nöthig ist, bedarf es hierzu von der Quecksilberlösung eines kleinen Ueberschusses. Diefes erklärt sich aus dem Verhalten des Quecksilberrhodanids gegen Eisenoxysalze; die Quecksilberverbindung wird durch Eisenoxysalze theilweise zersetzt; eine verdünnte Lösung von Eisenalaun nimmt in Berührung mit vollkommen reinem Quecksilberrhodanid eine schwache röthliche Farbe an, welche bei Zusatz von Salpetersäure intensiver wird. Läßt man daher eine titrirte Rhodanlösung in eine mit Eisenoxysalz versetzte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd eintropfen, so tritt eine bleibende lichtbräunliche Färbung der Flüssigkeit etwas früher ein, als eine dem vorhandenen Quecksilber entsprechende Menge von Rhodanlösung zugesetzt wurde. Da in diesem Moment noch etwas Quecksilber als Sauerstoffsalz in der Lösung vorhanden und nur ein Zustand des Gleichgewichts

*) Vgl. Fresenius, quant. Analyse, 6. Aufl. (1875) 335 ff.; Mohr, Titrimethode, 4. Aufl. (1874) 215 u. ff., 319, 475.

zwischen den auf einander wirkenden Körpern eingetreten ist, nimmt die Färbung bei Zusatz eines weiteren Tropfens Rhodanlösung nur wenig zu und erst wenn die Rhodanlösung überschüssig wird, steigert sich die Färbung bei weiterem Zusatz des Reagens so, wie in einer verdünnten Eisenoxydlösung allein. Dieser Uebergang ist sehr allmähig und nur der erste Eintritt der Färbung läßt sich so scharf beobachten, daß man über einen Tropfen Rhodanlösung mehr oder weniger nicht im Zweifel ist. Die Menge Quecksilber, welche dann noch als Sauerstoffsalz übrig bleibt, ist zwar sehr gering, aber mit den Umständen, Verdünnung, Säuregehalt u. s. w., etwas wechselnd und auch unter scheinbar gleichen Verhältnissen nicht ganz constant, vielleicht von dem rascheren oder langsameren Zusatz der Rhodanlösung etwas beeinflusst.

Versucht man daher das Quecksilber ganz in gleicher Weise wie das Silber mit Rhodanlösung zu titrieren, so erhält man zwar weitaus nicht so übereinstimmende Resultate wie bei der Silbertitrirung, doch sind die Differenzen auch nicht so groß, daß nicht eine sehr annähernde Bestimmung des Quecksilbers damit erreicht würde.

Die Resultate werden am constantesten und kommen der Wahrheit am nächsten, wenn man die freie Säure möglichst beschränkt. Die salpetersaure Lösung, welche das Quecksilber vollständig als Oxyd enthält und von salpetriger Säure befreit ist, wird zu diesem Ende nach Zusatz von wenig Eisenalaunlösung mit reinem kohlensaurem Natron soweit neutralisirt, als ohne Bildung eines bleibenden Niederschlags möglich ist. Dann läßt man aus der Bürette die Rhodanlösung zu, bis die Flüssigkeit einen eben erkennbaren lichtbräunlichen Farbenton angenommen hat. Man benutzt dieselbe Rhodanlösung, zehntelnormal, welche zur Titrirung des Kupfers angewendet wird; ihr Titer ist mit Silber festgestellt.

In dieser Weise wurden mit einer Quecksilberlösung von nicht genau bekanntem Gehalt bei Zusatz von 1 CC. Eisenlösung folgende Resultate erhalten :

Quecksilberlösung	Wasser	Gebraucht Rhodanlösung
CC.	CC.	CC.
25	250	10,0
25	250	10,0
25	250	9,9
25	250	10,9
50	250	19,9
50	250	19,95
100	250	39,95
100	500	40,0

Die Differenzen zwischen den einzelnen Versuchen sind, wie man sieht, nicht größer als bei vielen anderen gebräuchlichen Titrimethoden. Dafs die Resultate auch der Wahrheit sehr nahe kommen, ergibt sich aus folgenden Bestimmungen, welche ganz in gleicher Weise ausgeführt sind. Die benutzte Quecksilberlösung war durch Auflösen von 10,5901 Grm. chemisch-reinem Quecksilber in Salpetersäure und Verdünnen auf 1000 CC. bereitet; Eisenlösung je 1 CC.

Quecksilberlösung	Wasser	Gebraucht Rhodanlösung
	CC.	CC.
je	250	26,3
25 CC.	500	26,3
enthaltend	250	26,25
0,264 Grm.	250	26,3
Quecksilber	1000	26,6
	250	26,4
Für 0,264 Grm. Quecksilber sollten		
gebraucht werden		26,4.

Wenn auch das eben beschriebene Verfahren für Quecksilberbestimmungen, bei welchen möglichste Genauigkeit angestrebt wird, nicht empfohlen werden kann, so dürfte sich

dasselbe immerhin zur annähernden Bestimmung vielfach nützlich erweisen; in Verbindung mit der Carius'schen Methode wird es wohl auch von denen mit Vorthail benutzt werden können, welche sich mit der Untersuchung organischer Quecksilberverbindungen beschäftigen.

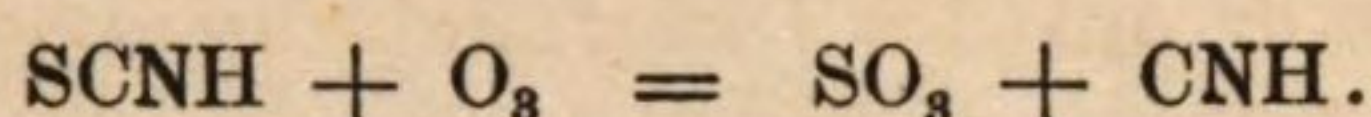
Die Anwendung dieses Verfahrens setzt voraus, daß sich das Quecksilber als Oxydsalz einer Sauerstoffsäure (Salpetersäure oder Schwefelsäure) in Lösung befindet. Eine mit Eisenoxydsalz versetzte Sublimatlösung wird durch Rhodanlösung zwar auch nicht sofort geröthet; aber lange bevor eine der Menge des Quecksilbers entsprechende Menge von Rhodanlösung zugesetzt wurde tritt eine bleibende Röthung ein, welche bei weiterem Zusatz der Rhodanlösung nur sehr allmählig und nicht entsprechend der Vermehrung des Reagens an Intensität zunimmt.

Im Vorstehenden habe ich nachgewiesen, daß die Rhodanammoniumlösung für sich oder in Verbindung mit Silberlösung ein vortreffliches Mittel abgibt zur genauen mafsanalytischen Bestimmung des Silbers, der Halogene, des Cyans und des Kupfers, sowie zur annähernden Bestimmung des Quecksilbers. Ich möchte schliesslich die Aufmerksamkeit noch auf eine andere Anwendung der Rhodanlösung in der Mafsanalyse lenken, welche mir aller Beachtung werth scheint.

Schon vor vielen Jahren hat Erlenmeyer *) vorgeschlagen, den Oxydationswerth der verdünnten Permanganatlösung mittelst Schwefelcyanblei festzustellen. Eben so gut läßt sich hierzu, wie ich mich durch zahlreiche Versuche überzeugt habe, die mittelst Silber titrirte Lösung des Rho-

*) Zeitschrift für Chemie 1859, 202.

danammoniums verwenden. Die Rhodanwasserstoffsäure wird durch Permanganat in saurer Lösung gerade auf in Schwefelsäure und Blausäure verwandelt :



1 CC. der Zehntelnormallösung nimmt also 4,8 Mgrm. Sauerstoff in Anspruch; man wendet daher zweckmäfsig eine Hundertelnormallösung an. Die abgemessene Probe mufs noch reichlich mit Wasser verdünnt werden, dann giebt man Schwefelsäure zu und läfst die Permanganatlösung einfliefsen. War hinreichend Wasser und Säure zugesetzt, so verschwindet die rothe Farbe des Permanganats bis zuletzt augenblicklich und die Flüssigkeit bleibt vollkommen farblos, bis sie plötzlich durch Uebermangansäure bleibend gefärbt erscheint. Die Resultate der Titerstellung stimmen bei wiederholten Versuchen bis auf $\frac{1}{10}$ eines Cubikcentimeters überein. Vor allen anderen Körpern, welche sich zur Titerstellung der Permanganatlösung eignen, hat das Schwefelcyanammonium den grofsen Vorzug, dafs seine verdünnte Lösung titerbeständig ist.

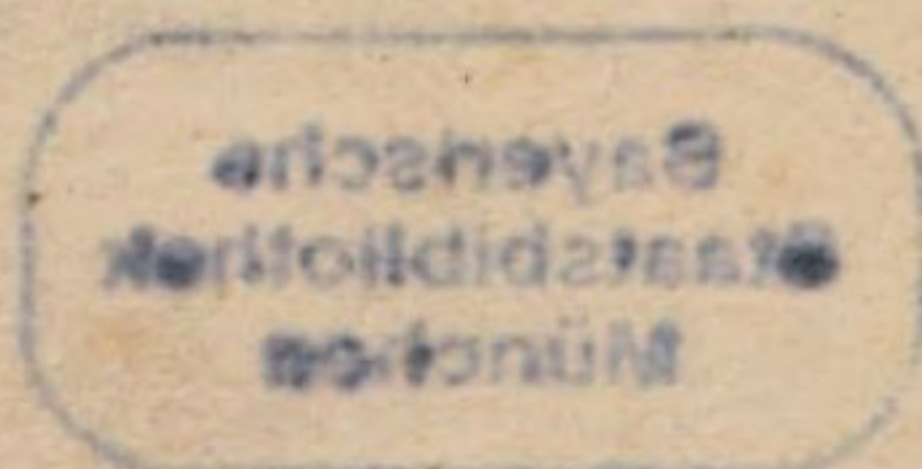
danach in Wasser verwandelt. Die Rhodanwasserstoffsäure wird durch Erhitzen in saurer Lösung zerlegt und in Schwefelwasserstoff und Rhodanwasserstoffsäure verwandelt:

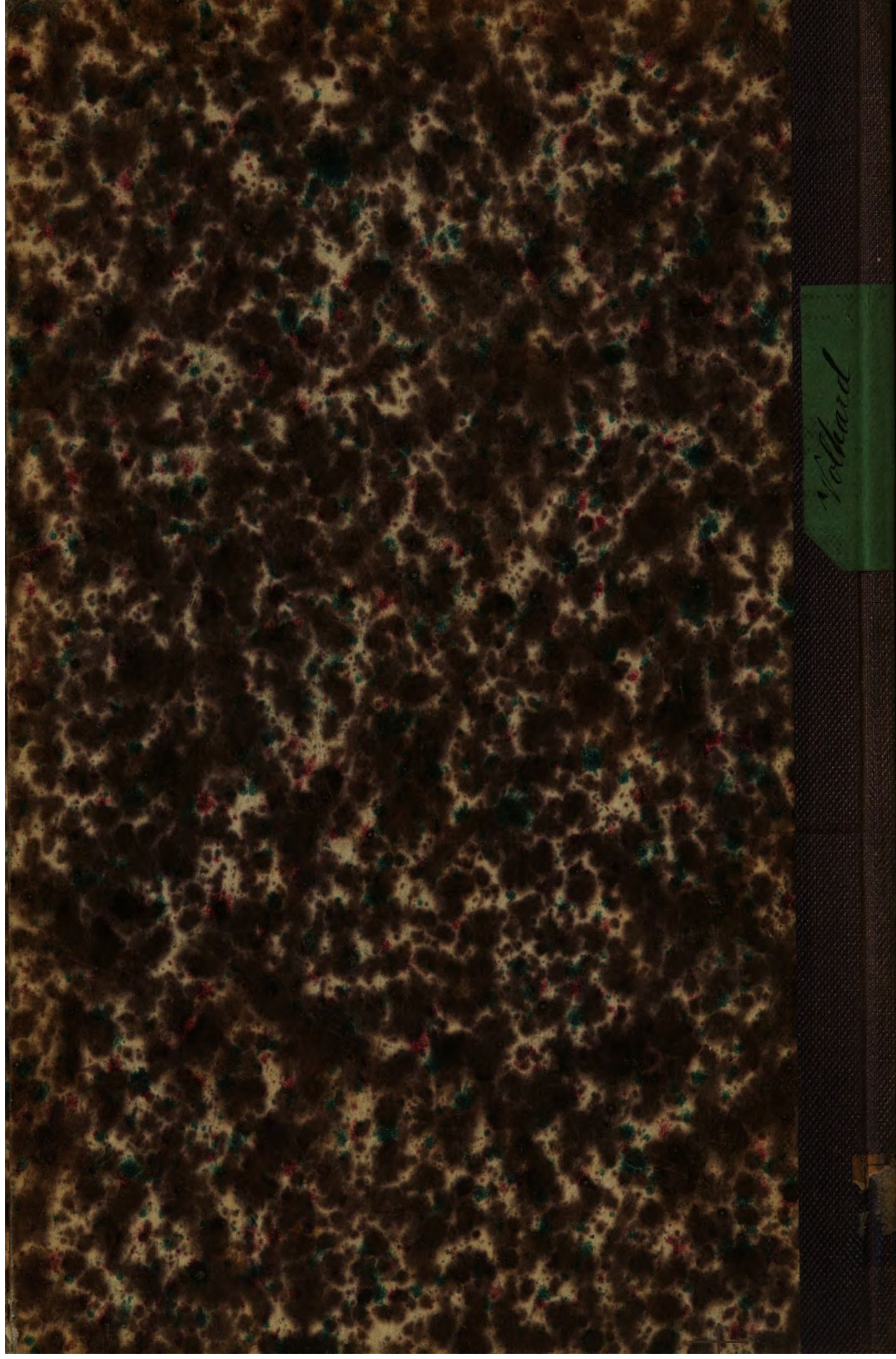


1 CC der Nichteinmischung nimmt also 4,8 Mm. Sauerstoff in Anspruch; man wendet daher zweckmässig eine Hundertheilermischung an. Die abgemessene Probe muss auch reichlich mit Wasser verdünnt werden, denn giebt man Schwefelsäure zu und lässt die Permanganatlösung einwirken, so wird die Probe durch Wasser und Säure zerlegt so zerlegt, dass die rothe Farbe des Permanganats bis zuletzt angedeutet bleibt und die Flüssigkeit bleibt vollkommen farblos, bis sie plötzlich durch Uebersättigung blau gefärbt erscheint. Die Resultate der Titration stimmen bei verdünnten Versuchen mit den Resultaten der Titration der anderen Proben überein.

Druck von Wilhelm Keller in Gießen.

man kann die Lösung eigenhändig, hat das Schmelzergänzen in den meisten Fällen, dass eine verdünnte Lösung titrimetrisch ist.





Volhard

Volhard, Jakob,

Die Silbertitrirung mit Schwefelcyanammonium und deren Anwendung zur
Bestimmung des Kupfers, Quecksilbers und der Halogene

Leipzig 1878

BHS II I 159

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11369683-0